ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



189. BAND HEFT 4/5 OKTOBER 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

…ysik. Chem. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. v. Kiss, *P. Csokán* und *G. Nigiri*, Zur Lichtabsorption der polyzyklischen innerkomplexen Verbindungen. 1. Salicylaldehydaethylendiiminkomplexe. (Mit 12 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 9. 41.)

Gerhard Jander und *Heinz Möhr*, Diffusion und Hydration der Kupfer(II)- und Nickelionen in wäßrigen, sauren, neutralen und ammoniakalischen Lösungen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 6. 9. 41.)

H. Zeise, Das Gasgleichgewicht $^1/_2 H_2 + ^1/_2 J_2 = HJ$. Bemerkung zu einer neueren Arbeit von A. H. Taylor jr. und R. H. Crist. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 11. 9. 41.)

Max Bodenstein, Eine Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung von Herrn H. Zeise.

Darstellung und Reaktionen des freien Methyls bei tiefen Temperaturen.

Von

Giovanni Semerano und Luigi Riccoboni.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Der thermische Zerfall des Silbermethyls (bei —40° C) bietet eine bequeme Quelle für freie Methylradikale bei tiefen Temperaturen, d. h. unter den dem Grundzustand sehr nahen Bedingungen.

Bei diesen Temperaturen ist die einzige Umsetzungsreaktion der gebildeten freien Methyle die Dimerisierung zu Äthan, während die Dismutationsreaktion zu Methan und Äthylen vollkommen ausbleibt.

Es folgt eine theoretische Besprechung der erhaltenen Versuchsergebnisse.

Der erste direkte Beweis der Existenzmöglichkeit des Methyls in freiem Zustande ist im Jahre 1929 von PANETH und HOFEDITZ[1]) geliefert worden, welche feststellten, daß die thermischen Zersetzungsprodukte des Bleitetramethyls, wenn sie rasch aus der Bildungszone entzogen werden, in der Entfernung von einigen Zentimetern metallische Spiegel angreifen.

So wurden die noch auf die Zeiten BUNSENS zurückgehenden Versuche zur Gewinnung von Methyl im freien Zustande endlich von Erfolg gekrönt.

Die von PANETH und HOFEDITZ verwendete Methode besteht im wesentlichen im Durchleiten eines sehr raschen Stromes von Bleitetramethyldampf durch ein in einer Zone auf 700° C erhitztes Quarzrohr und im Nachweis des gebildeten Methyls durch dessen Verbindung mit geeigneten, als Spiegel auf den kalten Teilen jenseits der Zersetzunsgzone befindlichen Metallen.

Indem man einige Voraussetzungen als richtig annahm, konnte man feststellen, daß die Halbwertszeit des freien Methyls ungefähr $8 \cdot 10^{-3}$ Sekunden beträgt[2]), und daß diese Zeit, unter geeigneten Bedingungen[3]), bis auf $5 \cdot 10^{-2}$ Sekunden im Wasserstoffstrome und

[1]) F. PANETH und W. HOFEDITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1335.
[2]) F. PANETH und W. LAUTSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2708. K. HAHNFELD, Diss., Königsberg i. Pr., 1932. [3]) A. WUNSCH, Diss., Königsberg i. Pr., 1933.

bis 0·1 Sekunde in Helium verlängert werden kann, d. h. bis zu der für den atomaren Wasserstoff bei normalen Versuchsbedingungen gefundenen Halbwertszeit.

Diese Methode der Zersetzung metallorganischer Verbindungen wurde weiter ausgedehnt und ist für die Darstellung freier Radikale allgemein geworden; die Zersetzung läßt sich auf thermischen wie auch auf photochemischem Wege durchführen.

So z. B. erhielten im Jahre 1930 TAYLOR und JONES[1]) einen indirekten Beweis dafür, daß auch bei der thermischen Zersetzung des Quecksilberdimethyls sich freies Methyl bildet, da man bei 200° bis 300° C eine induzierte Polymerisation des Äthylens erzielen kann.

FREY[2]) beobachtete, daß die Zugabe von 1% Quecksilberdimethyl die Zersetzung von ungefähr 20 Äquivalenten Butan bei 525° C hervorrufen kann, einer Temperatur, bei welcher das Butan während der ganzen Versuchsdauer beständig ist; es handelt sich deshalb um von freiem Methyl eingeleitete Kettenreaktionen.

Ähnliche Ergebnisse wurden von RICE und Mitarbeitern[3]) mit 1% Quecksilberdimethyl enthaltendem Aceton bei Temperaturen zwischen 350° und 400° C erhalten, mit dem einzigen Unterschiede, daß die Kettenreaktionen kürzer sind.

Die Bildung freien Methyls bei der photochemischen Zersetzung des Quecksilberdimethyls wurde von TERENIN[4]) angenommen (Erkennung mittels metallischer Spiegel) ebenso von THOMPSON und LINNETT[5]) und bei der Photolyse des Bleitetramethyls von LEIGHTON und MORTENSEN[6]) (mittels radioaktiver Indikatoren empfindlicher gemachte Bleispiegelreaktion).

In vielen anderen Fällen war die Annahme einer Zwischenbildung des Methyls im freien Zustande nötig, um die Natur der durch Zersetzung von Metallalkylen erhaltenen gasförmigen Produkte erklären zu können. Dies taten z. B. SIMONS, MCNAMEE und HURD[7]), PANETH,

---

[1]) H. S. TAYLOR und W. H. JONES, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 1111.
[2]) F. E. FREY, Ind. Engng. Chem. **26** (1934) 200.
[3]) F. O. RICE, E. L. RODOWSKAS und W. R. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2497.
[4]) A. TERENIN, J. chem. Physics **2** (1934) 441. Acta Physicochimica URSS. **1** (1935) 762. N. PRILESHAJEWA und A. TERENIN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1483.
[5]) J. W. THOMPSON und H. W. LINNETT, Proc. Roy. Soc. London (A) **156** (1936) 108. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 501, 874.
[6]) P. A. LEIGHTON und R. A. MORTENSEN, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 448.
[7]) J. H. SIMONS, R. W. MCNAMEE und C. D. HURD, J. physic. Chem. **36** (1932) 939.

HOFEDITZ und WUNSCH[1]), um die Bildung von Methan, Isobutylen und Verkohlungsprodukten bei der Zersetzung des Bleitetramethyls zu erklären.

Neuerdings haben TAYLOR und Mitarbeiter[2]) mit größter Sorgfalt die thermische und photochemische Zersetzung des Quecksilberdimethyls erforscht und diese Verbindung als Quelle für freies Methyl verwendet. Die thermische Zersetzung des Quecksilberdimethyls beginnt bei ungefähr 300° C merklich zu werden, wird bei 350° C ziemlich rasch und führt zu Methan, Äthan und zu einem braunen Niederschlag, welcher ungefähr 1 Atom Kohlenstoff auf je ein gebildetes Mol Methan enthält. Bei Anwesenheit von Wasserstoff ist die Zersetzung rascher, gibt keinen braunen Niederschlag und es bilden sich 2 Mole Methan pro Mol Wasserstoff und Mol metallorganischer Verbindung. Es scheint, daß die in diesen zwei Fällen stattfindenden Prozesse verschieden sind, weil in Anwesenheit von Wasserstoff der Temperaturkoeffizient der Reaktion kleiner und die Aktivierungsenergie daher geringer ist.

Bei der photochemischen Zersetzung, ausgenommen der des Quecksilberdimethyls, bilden sich niemals Niederschläge, und unterhalb 160° C erhält man kein Methan, sondern nur Äthan. Bei Anwesenheit von Wasserstoff bildet sich auch bei tieferen Versuchstemperaturen Methan und die Reaktion, die es erzeugt, zeigt eine größere Temperaturabhängigkeit als die der Äthanbildung (größere Aktivierungsenergie).

Die Bildungsgeschwindigkeit ist nicht durch die Anwesenheit von Wasserstoff beeinflußt, so daß man annehmen muß, daß die Bildungsprozesse des Methans und des Äthans voneinander unabhängig sind.

Die Ergebnisse dieser Versuche haben die Richtigkeit der von den obengenannten Autoren ausgeführten Annahme bewiesen, nach welcher die Bildung von beständigen Molekülen, wie jenen des Methans und des Äthans, bei der thermischen oder photochemischen Zersetzung metallorganischer Verbindungen durch Bildung und nachträgliche Reaktion freier Radikale, wie das Methyl, stattfindet.

---

[1]) F. A. PANETH, W. HOFEDITZ und A. WUNSCH, J. chem. Soc. London **1935**, 372. [2]) J. P. CUNNINGHAM, Diss., Universität von Princeton, 1937. J. P. CUNNINGHAM und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics **6** (1938) 359. J. O. SMITH, Diss., Universität von Princeton, 1938. J. O. SMITH und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics **7** (1939) 390.

Außer diesen Bildungsmethoden freier Radikale muß man auch jene von POLANYI und Mitarbeitern[1]) erwähnen, welche sich auf die Reaktion zwischen Natriumdampf und Alkylhalogeniden gründet und, in trägem Gasstrome, die Erkennung des freien Methyls oder Äthyls durch ihre Reaktion mit Chlor oder Jod bis auf eine Entfernung von 8 cm von der Bildungszone gestattet.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß sich freie Radikale durch Photolyse der verschiedensten organischen Substanzen[2]) und durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen und vielen anderen organischen Verbindungen bilden[3]).

Alle diese Methoden zeigen jedoch dieselben Mängel, d. h. sie gestatten die Darstellung freier Alkyle nur bei ziemlich hohen Temperaturen ($>200°$ C bei der thermischen Zersetzung metallorganischer Verbindungen oder bei der POLANYIschen Reaktion) oder unter Bedingungen, bei welchen man logischerweise die Bildung angeregter freier Radikale erwarten muß (Photolyse von metall- oder anderen organischen Verbindungen). Im einen wie im anderen Falle nehmen die erzeugten freien Radikale an einigen gleichzeitigen, Folge- oder Kettenreaktionen teil, wodurch die genaue Analyse der Gesamtreaktion sehr erschwert und manchmal sogar unmöglich gemacht wird.

Die geeignetste Methode für das Studium der Reaktionen der freien organischen Radikale im Grundzustande wäre die thermische Zersetzung von solchen organischen (womöglich metallorganischen) Verbindungen, welche nur erheblich unterhalb der Zimmertemperatur beständig sind. Unter diesen Bedingungen würden die Radikale nur

[1]) H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 97. G. SCHAY, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 291. M. POLANYI und D. W. G. STYLE, Naturwiss. **20** (1932) 401. E. HORN, M. POLANYI und D. W. G. STYLE, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 291. E. HORN und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 151. E. HORN, M. POLANYI und D. W. G. STYLE, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 189. A. O. ALLEN und C. E. H. BAWN, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 463. [2]) R. G. W. NORRISH und Mitarbeiter, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 103. J. chem. Soc. London **1934**, 874, 1456. H. H. GLAZEBROOK und T. G. PEARSON, J. chem. Soc. London **1934**, 1718; **1935**, 1151; **1936**, 253, 1772; **1937**, 567. H. S. TAYLOR, J. physic. Chem. **42** (1938) 763. [3]) F. O. RICE und K. F. HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1959; **56** (1934) 284. Chem. Rev. **10** (1932) 135. Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 152. F. O. RICE und K. K. RICE, The Aliphatic Free Radicals. Baltimore, Johns Hopkins Press, 1935. L. A. K. STAVELEY und C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. London (A) **154** (1936) 335. J. chem. Soc. London **1936**, 812. Siehe auch C. N. HINSHELWOOD, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems. Oxford, University Press Edition, 1933.

an Reaktionen, welche der kleinsten Aktivierungsenergie bedürfen, teilnehmen und man könnte einfachere und genauere Angaben über das chemische Verhalten dieser interessanten Teilchen erzielen.

Im Laufe einiger Versuche über den Reaktionen zwischen Silbersalzen und Bleitetraalkylen hatten wir Gelegenheit[1]), auf die Existenz von sehr unbeständigen, sich bereits bei Temperaturen von ungefähr $-40°$ C oder auch noch tiefer zersetzenden Silberalkylen hinzuweisen, und wir haben auch die Möglichkeit in Aussicht gestellt, diese Verbindungen als bequeme Quelle freier Alkyle bei tiefen Temperaturen zu verwenden.

Wir bringen in dieser Arbeit ausführlichere Angaben über die Darstellungsmethode des Silbermethyls und über Reaktionen, an welchen das durch thermische Zersetzung bei tiefer Temperatur gebildete Methyl teilnimmt; wir behalten uns vor, in weiteren Arbeiten die mit den entsprechenden Äthyl- und Propylverbindungen erhaltenen Ergebnisse ausführlich zu behandeln.

Beschreibung der Versuche.

Wie bereits ausführlich in einer vorhergehenden Arbeit[2]) beschrieben wurde, bestand die von uns verwendete Darstellungsmethode des Silbermethyls in der Reaktion zwischen Silbernitrat und Bleitetramethyl in methylalkoholischer Lösung bei einer Temperatur von ungefähr $-80°$ C (Aceton-festes CO_2-Bad).

Die Zugabe der Bleitetramethyllösung in leichtem Überschusse zu jener des Silbernitrats ist von der fast augenblicklichen Bildung einer gelblichen Trübung begleitet, der nach kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag einer flockigen gelben Substanz folgt. Nach einigen Stunden Stehens bei $-80°$ C, viel rascher bei höherer Temperatur, setzt sich der Silbermethylniederschlag vollkommen auf dem Boden des Reaktionsgefäßes ab und die überstehende Flüssigkeit erscheint vollkommen klar und farblos. Das Silbermethyl bleibt bis zu Temperaturen von ungefähr $-40°$ C auch viele Stunden lang unverändert, wird aber bei höheren Temperaturen rasch schwarz, wobei es sich vollständig zu Silber und Äthan zersetzt.

Hauptsächlich die Natur des gebildeten Gases kann uns die gesuchten Angaben über die Reaktionsweisen des freien Methyls bei

---

[1]) G. Semerano und L. Riccoboni, La ricerca scientifica **11** (1940) 269.
[2]) G. Semerano und L. Riccoboni, im Druck.

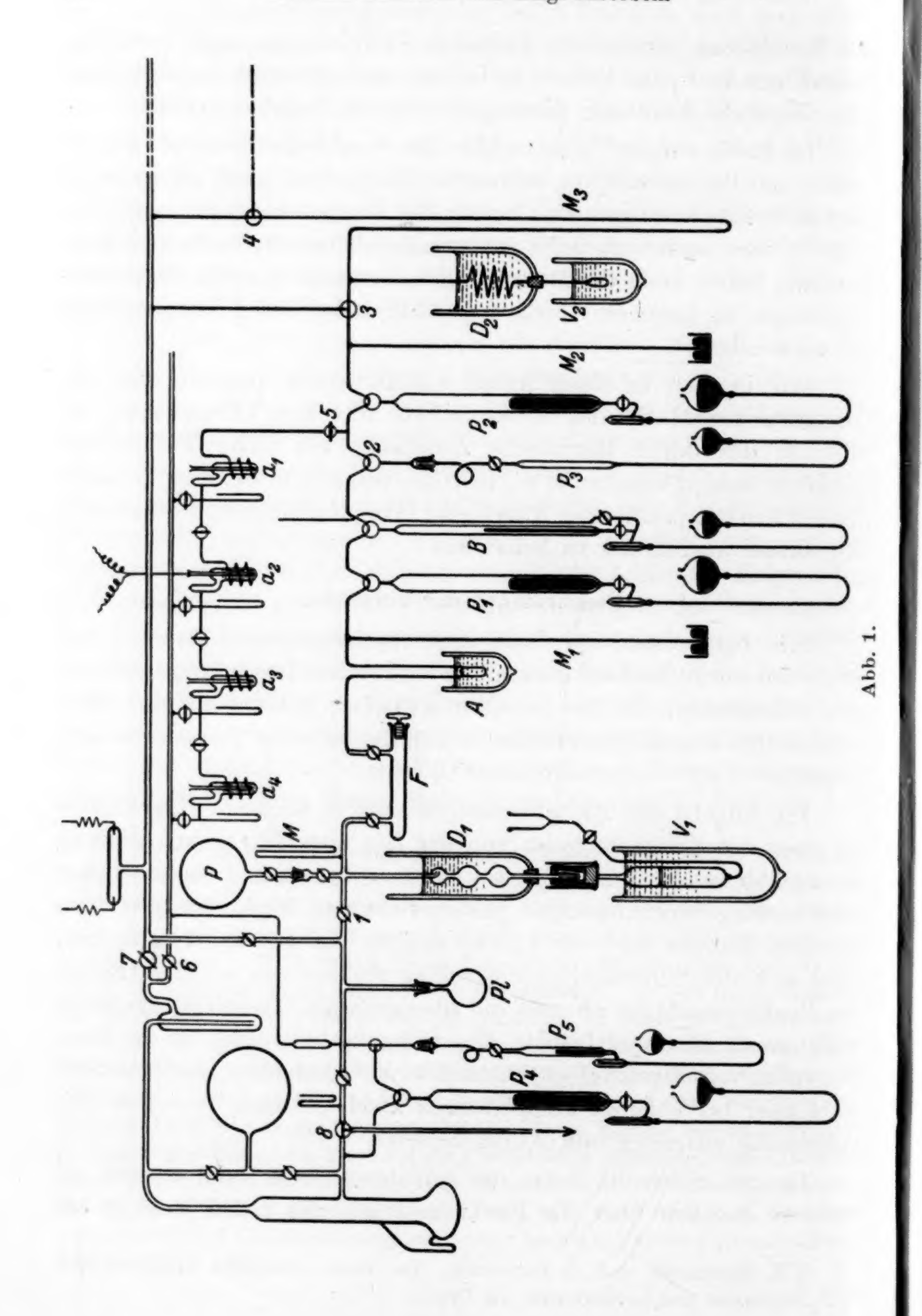


Abb. 1.

tiefen Temperaturen liefern, und unser Bericht ist deswegen besonders dem Studium dieses Gases gewidmet.

Wegen der großen Empfindlichkeit der freien Radikale gegenüber Sauerstoff wurde die Zersetzung des Silbermethyls bei Anwesenheit der kleinstmöglichen Menge Luft ausgeführt.

Der für das Studium dieses und anderer Silberalkyle verwendete Apparat ist in Abb. 1 dargestellt und wird nachfolgend näher beschrieben.

V_1 ist das Reaktionsgefäß, in dem sich ungefähr 100 cm³ einer $^1/_{10}$ norm. methylalkoholischen Silbernitratlösung befanden; der Methylalkohol war ein sehr reines Handelspräparat und wurde durch lange Behandlung mit Natrium und Devardascher Legierung und darauffolgende Destillation gereinigt.

Die alkoholische Silbernitratlösung von Zimmertemperatur wurde zuerst vollkommen entlüftet; dies geschah mittels der Hochvakuumapparatur (schematisch auf der linken Seite der Abbildung dargestellt) über den zwei Kugeln und dem Tropfenfänger, welche sich in dem auf $-80°$ C abgekühlten durchsichtigen Dewar-Gefäß D_1 befanden.

Man kühlte dann das Reaktionsgefäß auf $-80°$ C ab; sobald man sicher war, daß die ganze Silbernitratlösung gut kalt war, fügte man die Lösung des Bleitetramethyls in einigen Kubikzentimetern entlüfteten und gut abgekühlten Methylalkohols hinzu; die Zugabe geschah durch den an das Reaktionsgefäß angeschmolzenen Trichter und Hahn.

Das verwendete $Pb(CH_3)_4$ wurde aus Methyl-Magnesiumchlorid und Bleichlorid[1]) hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Die $Pb(CH_3)_4$-Lösung wurde sehr langsam (ungefähr innerhalb $^1/_2$ Stunde) hinzugefügt, so daß sie sich längs des Zuführungsrohres gut abkühlen und sich bestmöglich mit der Silbernitratlösung vermischen konnte. Man zersetzte dann das Silbermethyl und entfernte das gebildete Gas aus der alkoholischen Lösung.

Zu diesem Zwecke wurde das Dewar-Gefäß von V_1 entfernt und das Reaktionsgefäß langsam erwärmt. Die Zersetzung des Silbermethyls wurde verfolgt, indem man den Wechsel der Farbe des Niederschlages und das Steigen des Druckes im Manometer M beobachtete.

Mittels der Büretten P_1 und P_2 wurde das ganze gebildete Gas aus der alkoholischen Lösung gepumpt; beim Durchgang über das Phosphorpentoxyd enthaltende Rohr E wurde der in den Kugeln bei $-80°$ C (in D_1) nicht zurückgehaltene Methylalkohol vollkommen entfernt und das Gas schließlich in dem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß A kondensiert. In P_2 wurden die Spuren von Luft und eventuell mit flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gases, in A der größte Teil des entwickelten Gases angesammelt. Mittels P_1 wurde das ganze Gas aus dem Reaktionsgefäß gepumpt; man pumpte, bis das Manometer M nicht mehr die Anwesenheit von Spuren von Gas in V_1 und D_1 anzeigte. Das Gefäß V_2 und die Schlange D_2 welche mit dem Manometer M_3 verbunden sind, dienten zur Kennzeichnung des

[1]) E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin, Borntraeger 1937. S. 33 und 389.

in A verflüssigten Gases mittels Dampfdruckbestimmung oder zu seiner Fraktionierung. Zu diesem letzteren Zwecke wurden die Temperaturen der Bäder in V_2 und D_2 auf geeignete Weise geregelt, um die bestmögliche Fraktionierung zu erreichen. In der Pipette P_3 wurde das zu analysierende, aus A, P_1 und P_2 abgenommene und in V_2 und D_2 fraktionierte Gas angesammelt.

Das Fallensystem a_1, a_2, a_3, a_4 gestattete dagegen die Fraktionierung des Gases nach FERBER[1]), durch Adsorption und Desadsorption mit aktivierter Kohle und Tonerde[2]). Die eventuell desadsorbierte Fraktion des Gases wurde mittels der Diffusionspumpe in die Bürette P_4 und Pipette P_5 übergeführt.

Die Analysen wurden in dem Apparat von BONE und NEWITT[3]) ausgeführt; wir änderten diesen ab, um mit ihm auch die fraktionierte Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen auf Kupferoxyd zu ermöglichen[4]).

Mittels der beschriebenen Apparatur wurde ein Teil der in einer vorhergehenden Arbeit angegebenen Versuche ausgeführt; aus diesen ging hervor, daß das durch Umsetzen des Methyls gebildete Gas fast aus reinem Äthan besteht. Dieses ist manchmal von kleinen Mengen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd begleitet, welche sich wahrscheinlich durch Verbrennung des Methyls durch Spuren von Luft — welche bei Zugabe der alkoholischen Bleitetramethyllösung in V_1 eingeführt wurden — bilden. In einigen Versuchen fehlten dagegen auch diese Spuren von CO_2 und CO und das Gas bestand ausschließlich aus Äthan. Dies trat ein sowohl im Falle der Zersetzung des in der alkoholischen Lösung aufgeschwämmten Silbermethyls, wie auch bei Zersetzung des durch Zentrifugieren der Lösung erhaltenen, nur leicht feuchten Niederschlages.

In den Versuchen letzterer Art wurde das am Boden des Zentrifugierungsglases angesammelte Silbermethyl mit flüssiger Luft abgekühlt und in ein größeres Gefäß eingeführt; dieses war ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlt und mit einem Schliff versehen, mit welchem es an Stelle des Gefäßes V_1 an den beschriebenen Apparat angeschlossen wurde.

Nachdem die Luft aus dem immer gut gekühlten Gefäße herausgepumpt war, wurde die flüssige Luft entfernt und das Silbermethyl langsam durch mehrfaches Eintauchen des Bodens des Gefäßes in ein Aceton-festes CO_2-Gemisch zersetzt.

---

1) E. FERBER und H. LUTHER, Angew. Ch. 53 (1940) 31. 2) Die für diese Versuche nötige aktivierte Tonerde und Kohle wurde uns von Dr. A. SONNTAG, Breslau, freundlichst zur Verfügung gestellt. Wir nehmen an dieser Stelle die Gelegenheit, Herrn Dr. SONNTAG unsere Dankbarkeit auszusprechen. 3) W. A. BONE, D. M. NEWITT und D. T. A. TOWNEND, Gaseous Combustion at High Pressures. Longmans, Green & Co. 1929. S. 388. 4) L. RICCOBONI, im Druck.

Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Aufsuchen von Spuren von Methan im entwickelten Gase gewidmet. Dies geschah in Anbetracht der Tatsache, daß bei Umsetzen des Methyls bei hohen Temperaturen außer der Dimerisierung zu Äthan auch eine teilweise Dismutierung zu Methan und Äthylen, wahrscheinlich nach den Reaktionen:

$$2CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2 \quad (1)$$

$$2CH_2 \rightarrow C_2H_4 \quad (2)$$

beobachtet wurde.

Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 116 cm³ Gases, die durch Zersetzung des zentrifugierten Silbermethyls erhalten wurden und in den Büretten P_1 und P_2 enthalten waren, beinahe vollständig in der Falle a_3 (Hahn zwischen a_3 und a_4 geschlossen) mit flüssiger Luft kondensiert, nachdem dieses Gas über die leere Falle a_1 (bei Zimmertemperatur) und die Falle a_2 mit Aktivtonerde (bei 290° C, um Adsorption zu vermeiden) gegangen war. Da man nämlich Methan eventuell von Äthan trennen mußte, genügte es, nur die zwei letzten Fallen des von FERBER vorgeschlagenen Apparates zu verwenden.

Trotz der Temperatur von −180° C in a_3 zeigten die Manometer der Fallen a_1, a_2 und a_3 einen Druck von einigen Millimetern *Hg*; der größte Teil des Gases verflüssigte sich jedoch in a_3. Der Druck sank dagegen rasch auf Null im ganzen Fallensystem, nachdem man den Hahn zwischen a_3 und der mit flüssiger Luft abgekühlten Falle a_4 öffnete; das rückständige Gas wurde also vollständig von der Aktivkohle adsorbiert. Eine zweite Verdampfung und Wiederkondensierung des Äthans in a_3 lieferte weitere kleine Mengen nicht kondensierbaren Gases, welches ebenfalls in a_4 adsorbiert wurde. Nachdem man die Falle a_4 auf Zimmertemperatur gebracht hatte, zeigte sie einen Druck von ungefähr 10 mm *Hg* (17 mm bei 200° C).

Durch Erwärmen von a_4 bis auf 300° C und Betätigung der Diffusionspumpe wurde sämtliches in a_4 befindliche Gas (welches eventuell das Methan enthalten hätte können) in die Pipette P_5 gebracht und in den Apparat von BONE und NEWITT übergeführt. Diese Fraktion betrug ungefähr 0·9 cm³ und bestand hauptsächlich aus Luft und kleinen Mengen Äthan (0·2 cm³) und Kohlenoxyd (0·16 cm³).

Man kann daher mit aller Wahrscheinlichkeit ausschließen, daß bei der tiefen Zersetzungstemperatur des Silbermethyls der Zerfall des freien Methyls auch zu merklichen Mengen Methan und Äthylen führt.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus der Zusammensetzung des durch Zerfall des Silbermethyls gebildeten Gases geht hervor, daß die einzige Umsetzung des freien Methyls, bei tiefen Temperaturen, die Dimerisierung zu Äthan ist:

$$2CH_3 \rightarrow C_2H_6. \tag{3}$$

Es scheint dagegen, daß nicht in merklichem Umfange die andere Reaktion, welche im allgemeinen die freien Radikale bei höheren Temperaturen zeigen, d. h. die Entziehung eines Atom Wasserstoffes aus anderen Teilchen unter Bildung neuer Radikale (welche eventuell noch ungesättigter als die ersteren sind) stattfindet.

Für das Methyl hätte man z. B. folgende Reaktionen erwarten können:

$$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5 \tag{4}$$

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2, \tag{1}$$

welchen eventuell die Stabilisierung des Äthyls und des Methyls zu *n*-Butan oder Propan und des Methylens zu Äthylen folgen würde; des weiteren wären die zwei obengenannten Reaktionen eventuell von jener zwischen Methylen und Methyl unter Bildung von weiterem Äthyl, zwischen Methylen und Methan unter Bildung von Äthan gefolgt.

Daß diese Reaktionen stattfinden können, wurde von Cunningham und Taylor[1]) angenommen, um die Ausbeute an Methan und die Bildung eines braunen Niederschlages bei der Photolyse des Quecksilberdimethyls in Abwesenheit von Wasserstoff zu erklären. Sie nahmen an, daß Reaktionen des Typus:

$$CH_3 + Hg(CH_3)_2 \rightarrow CH_4 + Hg\begin{matrix}\cdot CH_2 \\ \cdot CH_3\end{matrix} \begin{matrix} \nearrow CH_2 + Hg + CH_3 \\ \searrow CH_2 + HgCH_3 \end{matrix}$$

und (1) stattfinden. Die Entstehung des braunen Niederschlages wurde von Cunningham und Taylor der Bildung von polymethylenartigen Polymerisationsprodukten zugeschrieben; es ist in der Tat bekannt[2]), daß unter Einfluß freier Radikale Äthylen sich rasch polymerisiert. Es würde dieses das Schicksal des größten Teiles des Äthylens, welches durch Polymerisation des in der Reaktion (1) gebildeten CH_2 entsteht, sein.

---

[1]) J. P. Cunningham und H. S. Taylor, J. chem. Physics **6** (1938) 359.

[2]) J. C. Jungers und L. M. Yeddanapalli, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 483.

Die Reaktion (1) würde die Bildung von Methan erklären, welches bei der Elektrolyse von Methyl-Magnesiumbromid[1]), und von Fettsäuren und ihren Salzen[2]) entsteht.

Die Reaktion (4) wurde bei der durch Quecksilber photosensibilisierten Zersetzung des C_2H_6[3]) angenommen und scheint sehr wahrscheinlich auf Grund des Prinzips der kleinsten Atomlageveränderung[4]); sie würde jedoch eine Aktivierungsenergie von 20 kcal benötigen[5]).

Diese Reaktionen sind jener zwischen Methyl und Wasserstoff unter Bildung von Methan und atomarem Wasserstoff analog, welche von POLANYI[6]) nach der Methode der hochverdünnten Flammen bei der Umsetzung von Methylchlorid und Natriumdampf, und von WUNSCH[7]) für das durch Pyrolyse des Bleitetramethyls erhaltene Methyl beobachtet wurde.

Nach WUNSCH existiert ein Temperaturoptimum für die Beständigkeit des Methyls, das auf ungefähr 350° bis 360° C geschätzt wurde. Ober- und unterhalb dieser Temperatur würde das Methyl an zwei verschiedenen Reaktionen teilnehmen. Die zweite von diesen desaktiviert augenblicklich das Methyl sogar bei der Temperatur der flüssigen Luft; ihre Geschwindigkeit nimmt proportional mit dem Quadrate der Konzentration des Methyls im Gaszustande zu. Sie ist offenbar die Dimerisierungsreaktion des Methyls zu Äthan und benötigt nach Berechnungen verschiedener Autoren eine Aktivierungsenergie von 8 kcal.

Derselbe Wert wurde von POLANYI[6]) auch für die Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen Methyl und Wasserstoff festgestellt.

Durch das Studium der Photolyse des Acetons bei Anwesenheit von Wasserstoff hatten bereits TAYLOR und ROSENBLUM[8]) für diese

---

[1]) W. V. EVANS und F. H. LEE, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 654. [2]) S. N. SHUKLA und O. J. WALKER, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 35. [3]) E. W. R. STEACIE und N. W. F. PHILLIPS, J. chem. Physics **6** (1938) 179. [4]) F. O. RICE und E. TELLER, J. chem. Physics **6** (1938) 489. [5]) F. O. RICE und K. F. HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284. J. chem. Physics **7** (1939) 671. [6]) H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 97. G. SCHAY, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 291. M. POLANYI und D. W. G. STYLE, Naturwiss. **20** (1932) 401. E. HORN, M. POLANYI und D. W. G. STYLE, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 291. E. HORN und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 151. E. HORN, M. POLANYI u. D. W. G. STYLE, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 189. [7]) A. WUNSCH, Diss., Königsberg i. Pr., 1933. [8]) H. S. TAYLOR und C. ROSENBLUM, J. chem. Physics **6** (1938) 119.

Energie einen Wert von 8·7 kcal festgestellt im Falle, daß man die Aktivierungsenergie des Rekombinationsprozesses außer Acht lassen könnte, und einen Wert von 11 kcal im gegenteiligen Falle, d. h. wenn man die Möglichkeit eines monomolekularen Rekombinationsprozesses an den Wänden annehmen würde.

Trenner, Morikawa und Taylor[1]) haben schließlich, auf Grund der für die Reaktion C_2H_6+H erhaltenen Ergebnisse, einen Wert von 11 kcal als obere Grenze für die Aktivierungsenergie des obengenannten Prozesses angegeben.

Anderswo auszuführende theoretische Betrachtungen[2]) führen zu dem Ergebnis, daß für die Reaktion (1) $CH_3+CH_3=CH_2+CH_4$, welche formal den vorhergehenden analog ist, eine bedeutend höhere Aktivierungsenergie nötig ist.

Dies würde die bereits von uns beobachtete Tatsache erklären, daß bei tiefen Temperaturen diese Umsetzung des Methyls nicht stattfindet, und würde die Annahme unterstützen, daß sie die von Wunsch beobachtete Zerfallsreaktion des Methyls oberhalb 360° C sei. Unter diesen Bedingungen stehen tatsächlich die Mengen des gebildeten Methans und Äthylens in einem Verhältnisse von ungefähr 2:1, wie es die Reaktion (1) und die darauffolgende Dimerisierung des Methylens verlangen.

Als Stütze dieser Annahme kann die Tatsache gelten, daß die Menge des durch Pyrolyse des $Pb(CH_3)_4$ gebildeten Methans mit der Temperatur zunimmt; die Reaktion, die es erzeugt, ist also durch eine ziemlich hohe Aktivierungsenergie gekennzeichnet.

Des weiteren hat F. O. Rice[3]) gefunden, daß, wenn man Kohlenwasserstoffe statt H_2 als Trägergas zum Transport des nach Paneth erzeugten Methyls verwendet, die Reaktion, durch die das Methyl verschwindet, ungefähr zweiter Ordnung in bezug auf das Methyl und von der Natur des Kohlenwasserstoffes unabhängig ist; dies beweist, daß in der Kälte das Methyl nicht mit dem Kohlenwasserstoff in Reaktion tritt. Mit Wasserstoff erhält man dagegen Methan, und die Reaktion ist daher erster Ordnung in bezug auf das Methyl.

Wunsch[4]) betrachtet die Bildung von C_2H_4 als Nebenreaktion, welche nur in jenen Punkten stattfindet, in welchen eine höhere

---

[1]) R. N. Trenner, K. Morikava und H. S. Taylor, J. chem. Physics **5** (1937) 203. [2]) G. Semerano und M. T. Rossetti, im Druck. [3]) F. O. Rice, W. R. Johnston und B. L. Evering, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3529. [4]) A. Wunsch, Diss., Königsberg i. Pr., 1933.

Konzentration von Methylradikalen anwesend ist, oder wo sich das $Pb(CH_3)_4$ nach dem Schema:

$$2CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

zersetzt.

WUNSCH konnte jedoch bei in Heliumatmosphäre ausgeführten Versuchen die Anwesenheit von H_2 nicht feststellen; des weiteren befindet sich dieses auch nicht in unseren Versuchsprodukten und, was am bemerkenswertesten ist, nicht einmal in jenen von CUNNINGHAM und TAYLOR[1]) bei der Photolyse des $Zn(CH_3)_2$; da die beschleunigende Wirkung des Zinks für die Umwandlung der Wasserstoffatome in molekularen Wasserstoff bekannt ist, hätte man wenigstens im letzten Falle die Anwesenheit dieses Gases beobachten müssen.

Auch SIMONS, MCNAMEE und HURD[2]) haben bereits auf Grund der Mengen der bei der Pyrolyse des $Pb(CH_3)_4$ erhaltenen Produkte angenommen, daß die Reaktion (1) eine viel höhere Aktivierungsenergie als die Dimerisierung zu C_2H_6 benötige.

Bei der ausführlicheren Besprechung der Bildungsreaktion des Äthans wollen wir erwähnen, daß CUNNINGHAM und TAYLOR[1]) bei der Photolyse des Quecksilberdimethyls beobachteten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Äthanbildung sich von 50° auf 300° C verdreifacht, d. h. daß die photochemische Ausbeute mit der Temperatur steigt; man muß daher annehmen, daß Kettenreaktionen stattfinden. Von diesen könnte z. B. eine die folgende sein:

$$CH_3 + Hg(CH_3)_2 \rightarrow C_2H_6 + HgCH_3.$$

Das für den Beginn der Kette nötige Methyl würde aus dem primären photochemischen Prozeß, nach den Reaktionen:

$$Hg(CH_3)_2 \begin{cases} \nearrow HgCH_3 + CH_3 \\ \searrow Hg + 2\,CH_3 \end{cases}$$

entstehen; diese Reaktionen wären gegenüber jener der direkten Bildung von Quecksilber und Äthan aus Quecksilberdimethyl stark überwiegend. Diese Tatsache ist unter anderem durch die hohen Ausbeuten an Methan bei der Photolyse in Anwesenheit von Wasserstoff bestätigt worden.

---

[1]) J. P. CUNNINGHAM und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics **6** (1938) 359.

[2]) J. H. SIMONS, R. W. MCNAMEE und C. D. HURD, J. physic. Chem. **36** (1932) 939.

Für die direkte Reaktion (3) $2\,CH_3 = C_2H_6$ in der Gasphase muß man dagegen eine Unabhängigkeit von der Temperatur annehmen[1]).

Bei dem Studium der Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Äthans von der Stärke des ultravioletten Lichtes bei der Photolyse des Acetons in Anwesenheit von Wasserstoff erhielt man jedoch Ergebnisse, aus denen hervorgeht, daß in diesem Falle die Reaktion zweiter Ordnung gegenüber dem Methyl ist.

Im Falle des Silbermethyls kann man wegen der thermischen Unbeständigkeit dieser Verbindung nicht an einen analogen Bildungsmechanismus des Äthans:

$$CH_3 + AgCH_3 \rightarrow C_2H_6 + Ag$$

oder an einen dem von DAVIS, JAHN und BURTON[2]) für die Photolyse des Azomethans vorgeschlagenen analogen Mechanismus:

$$CH_3 + AgCH_3 \rightarrow CH_3AgCH_3 \rightarrow C_2H_6 + Ag$$

denken; man kann jedoch annehmen, daß die Verbindung zweier Methyle zu Äthan an der Oberfläche des elementaren Silbers oder an den Wänden des Gefäßes stattfindet.

Für das Methyl ist diese Notwendigkeit von SICKMAN[3]) festgestellt worden, und es existieren auch experimentelle Ergebnisse, die als Beweis dieser Annahme angeführt werden können[4]).

KIMBALL[5]) schätzte die mittlere Lebensdauer des Quasimoleküls, welches durch Zusammenstoß zweier Methyle entsteht, auf 10^{-12} Sekunden; KASSELL[6]) bewies, obwohl er die Anwendung der klassischen Theorie zur Diskussion der Frage kritisierte, daß die Einführung der quantenhaften Einschränkungen zugunsten des dissoziierten Zustandes spricht, und nahm daher an, daß der von KIMBALL für die mittlere Lebensdauer des Komplexes zweier Methyle angegebene Wert als zu hoch zu betrachten sei.

Die Reaktion muß daher nach dem Schema:

$$2\,CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$$

---

[1]) F. A. PANETH, W. HOFEDITZ und A. WUNSCH, J. chem. Soc. London **1935**, 372. [2]) T. W. DAVIS, F. P. JAHN und M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 10. [3]) D. V. SICKMAN, J. chem. Physics **4** (1936) 297. [4]) H. A. TAYLOR und M. BURTON, J. chem. Physics **7** (1939) 675. [5]) G. E. KIMBALL, J. chem. Physics **5** (1937) 310. [6]) L. S. KASSELL, J. chem. Physics **5** (1937) 922.

stattfinden, wie bereits SICKMAN[1]) festgestellt hatte; sie benötigt nach BAWN[2]) eine Aktivierungsenergie von ungefähr 8 kcal [siehe auch[3])].

Neuerdings haben TAYLOR und BURTON[4]) — unter Anwendung von Aktivierungsenergiewerten, welche von anderen Autoren für die Zwischenreaktionen, die man bei der Zersetzung des Acetaldehyds annimmt, um sie mit dem Mechanismus der freien Radikale in Einklang zu bringen (die aber nicht auf Versuchstatsachen begründet sind) vorgeschlagen wurden — dieser Reaktion eine Aktivierungsenergie von 22 kcal zugeschrieben.

Jedoch nicht einmal mit der Dreierstoßreaktion ist die Verbindung der Methyle gesichert[5]); ALLEN und BAWN[6]) stellten fest, daß mehr als 10 Zusammenstöße nötig seien, um ein Molekül Äthan zu erhalten; an Glas- oder Quarzwänden steigt diese Zahl bis 1000[7]) und auch bis 10000[8]); dagegen an Metallspiegeln, welche mit dem Methyl in Reaktion treten können, ist jeder Zusammenstoß erfolgreich und führt zum Verschwinden des Radikals.

Die Versuche von PANETH[7]) beweisen jedoch, daß die Methyle auf Silberspiegeln keine größere Neigung zur Verbindung als auf Quarz zeigen, und andererseits sind starke Argumente zugunsten der Annahme vorhanden, daß die freien, aus mehreren Atomen bestehenden Radikale nicht einen dritten Körper benötigen, um die Bildung des Dimerisierungsproduktes zu erleiden.

Wenn man sich außerdem die Ergebnisse von SIMONS, MCNAMEE und HURD[9]) vor Augen hält — aus denen hervorgeht, daß, je höher die Konzentration des $Pb(CH_3)_4$ ist, d. h. je mehr die Reaktion in kondensiertem Zustande stattfindet, um so größer die Möglichkeit der gebildeten Methyle ist mit Wasserstoffatomen der metallorganischen Verbindung zusammenzustoßen, um Methan zu geben — muß man die Abwesenheit des Methans in dem durch Zersetzung des $AgCH_3$

---

[1]) D. V. SICKMAN, J. chem. Physics **4** (1936) 297. [2]) C. E. H. BAWN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1542. [3]) F. O. RICE und K. F. HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284. J. chem. Physics **7** (1939) 671. [4]) H. A. TAYLOR und M. BURTON, J. chem. Physics **7** (1939) 675. [5]) T. W. DAVIS, F. P. JAHN und M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 10. D. V. SICKMAN, J. chem. Physics **4** (1936) 297. C. J. M. FLETCHER und G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2135. [6]) A. O. ALLEN und C. E. H. BAWN, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 463. [7]) F. PANETH und W. LAUTSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2708. [8]) K. HAHNFELD, Diss., Königsberg i. Pr., 1932. [9]) J. H. SIMONS, R. W. MCNAMEE und C. D. HURD, J. physic. Chem. **36** (1932) 939.

gebildeten Gase als einen weiteren Beweis dafür betrachten, daß die Zersetzunsgreaktion des Methyls in diesem Falle direkt durch Zusammenstoß zweier Methyle stattfindet.

Eine letzte Reaktion, die noch zu besprechen wäre, ist jene der eventuellen Einwirkung der freien Methyle auf den Alkohol, in welchem die Zersetzung des Silbermethyls geschieht.

Es ist bekannt, daß organische Substanzen, wie Aceton und Methylalkohol, wenn sie in großen Mengen anwesend sind, auch als Unterbrecher von Kettenreaktionen wirken können[1]). Sie treten tatsächlich bei den Reaktionen des Methyls mit diesen Radikalen in Konkurrenz; und, auf Grund der weniger häufigen Wiederbildung eines Methyls, oder wegen der relativen Beständigkeit der Radikale CH_3O und $CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, oder wegen ihrer leichten Reaktionsfähigkeit mit anderen Radikalen, z. B.:

$$CH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_4 + CH_3O$$
$$CH_3O \rightarrow H \cdot CHO + H$$
$$CH_3 + CH_3O \rightarrow (CH_3)_2O,$$

wird die Reaktionskette, an welcher das Methyl bei Abwesenheit jener Substanzen teilnimmt, unterbrochen.

Auch das Äthylen wirkt auf ähnliche Art, aber sein Einfluß ist durch seine bereits besprochene Polymerisation verwickelt.

Es sind Untersuchungen im Gange, um zu entscheiden, ob der Alkohol, in welchem die Zersetzung des $AgCH_3$ stattfindet, aktiv an der Zersetzungsreaktion des Methyls teilnimmt.

---

[1]) F. O. Rice und E. Teller, J. chem. Physics **6** (1938) 489.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. Universität Padova.

Multiplikationsverfahren zur Trennung von Gasgemischen, insbesondere bei Anwendung von Schwerefeldern.

Von

Hans Martin und Werner Kuhn.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 5. 41.)

Es wird ein Multiplikationsverfahren angegeben, mit dessen Hilfe es allgemein möglich ist, in Gasgemischen (Isotopengemischen) auftretende schwache Entmischungseffekte, wie sie beispielsweise bei Einwirkung eines Gravitationsfeldes oder eines Temperaturgefälles beobachtet werden (Einzeleffekte), grundsätzlich beliebig stark zu vervielfachen und damit eine im Einzeleffekt nur unvollkommene Zerlegung eines Gemisches in beliebigem Maße zu vervollständigen. Es ist ein wesentlicher Bestandteil des Verfahrens, daß das Gemisch innerhalb des Hohlraumes, in welchen es eingeschlossen ist, in bestimmter Weise zirkuliert.

Den überwiegenden Raum in der vorliegenden Mitteilung nimmt die Besprechung der Grundlagen eines Gastrennverfahrens (I. bis III. Kapitel) ein, bei welchem der Einzeleffekt (der vervielfacht werden soll) durch ein starkes künstliches Schwerefeld (I. Kapitel) hervorgerufen wird. Das Schwerefeld wird in einem rasch umlaufenden Zentrifugenkörper erzeugt. Es ergibt sich dabei als zufällige Besonderheit dieses Verfahrens, daß außer dem die Gastrennung verursachenden Einzeleffekt auch der für die Multiplikation dieses Effektes erforderliche Gasumlauf durch dasselbe Schwerefeld hervorgebracht werden kann (Thermokonvektion).

Der Frage nach einer zweckmäßigen Erzeugung der Gaszirkulation kommt nur mittelbare Bedeutung zu. Von grundlegender Bedeutung sind demgegenüber die Vorgänge, die sich als Folge dieser Gaszirkulation ergeben. Ihre Verfolgung an Hand des mitgeteilten Zentrifugenverfahrens führt auf ein Multiplikationsprinzip, welches allgemeinerer Anwendung fähig ist. Die Wirkungsweise dieses Prinzipes wird daher (im II. und III. Kapitel) besonders eingehend behandelt. Daneben werden auch speziellere Fragestellungen diskutiert, sofern diese einen wesentlichen Beitrag zur Lösung des Problems einer wirksamen Gastrennung im Schwerefeld darstellen. Hierher gehört außer der schon erwähnten Frage nach der Hervorbringung der Gaszirkulation insbesondere die Diskussion des Einflusses spezieller (zylindersymmetrischer) Hohlraumformen, wie sie durch die Notwendigkeit der Unterbringung des Gasgemisches in einem rasch rotierenden Zentrifugenkörper nahegelegt werden.

Das Multiplikationsprinzip läßt sich auf zweierlei Weise realisieren, und zwar entweder dadurch, daß der Gesamthohlraum durch Zwischenwände, die geeignete Öffnungen für die Gaszirkulation tragen, in eine größere Anzahl von Einzelkammern unterteilt wird (II. Kapitel), oder dadurch, daß dem Hohlraum eine besonders langgestreckte Form erteilt wird (III. Kapitel). Für den Trennvorgang

bei jeder dieser Methoden wird eine einfache, durch Übersichtlichkeit ausgezeichnete Theorie entwickelt, aus welcher sich eine Reihe von quantitativen Ergebnissen ableitet, die die Leistungsfähigkeit der Methode hinsichtlich Trenngüte und Mengenumsatz in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen und Apparatdimensionierungen zu beurteilen gestatten. Die gemeinsamen und unterscheidenden Merkmale der beiden Methoden werden besprochen.

Zum Schlusse (IV. Kapitel) werden die gewonnenen Ergebnisse, soweit sie nicht ausdrücklich den besonderen Verhältnissen auf Zentrifugenkörpern Rechnung tragen, auf das Clusiussche Gastrennverfahren, bei welchem der Einzeleffekt durch Thermodiffusion anstatt Gravitationsdiffusion hervorgerufen wird, übertragen. Im Anschluß an eine vergleichende Diskussion, als deren Ergebnis unter anderem namentlich der im Vergleich zum Zentrifugenverfahren äußerst geringe (theoretische) Nutzeffekt des thermischen Verfahrens zu nennen ist, wird an Hand einer Reihe von in Frage kommenden Maßnahmen eingehend untersucht, ob sich der Nutzeffekt des Thermodiffusionsverfahrens unter Umständen erhöhen läßt. Eine solche Möglichkeit besteht grundsätzlich nicht.

Die verschiedenen zum Zwecke der Trennung von Gasgemischen möglichen Kombinationen eines Schwerefeldes mit einem Temperaturgefälle werden diskutiert.

Einleitung.

Es ist auf Grund einer einfachen theoretischen Überlegung seit langem bekannt, daß Gemische von Gasen verschiedenen Molekulargewichts, wenigstens teilweise, mit Hilfe von Schwerefeldern getrennt werden können. Versuche in solcher Richtung sind bereits vor vielen Jahren von G. Bredig[1]) angestellt worden; in neuerer Zeit sind weitere Versuche, insbesondere auch Versuche zur Trennung von Isotopengemischen von J. W. Beams und Mitarbeitern[2]) mit positivem Ergebnis durchgeführt worden.

Die theoretischen Überlegungen und die bisherigen Versuche zeigen allerdings, daß die mit Hilfe von Schwerefeldern bei einfacher Versuchsanordnung zu erzielende Trennung nur geringfügig ist. Aus solchem Grunde haben wir bereits vor längerer Zeit theoretisch und experimentell die Entwicklung einer Methode an die Hand genommen, welche es gestattet, die mit Hilfe von Schwerefeldern zu erzielende Trennung einem Multiplikationsverfahren zu unterwerfen. Wie wir zeigen werden, ist es tatsächlich möglich, in einem geeignet gebauten Apparat die bei der einfachsten Versuchsanordnung erzielten Effekte in grundsätzlich beliebigem Maße zu vervielfältigen.

---

[1]) G. Bredig, Z. physik. Chem. **17** (1895) 459. [2]) J. W. Beams und F. B. Haynes, Physic. Rev. **49** (1936) 644 und J. W. Beams und A. V. Masket, Physic. Rev. **51** (1937) 384.

Es zeigt sich, daß diese Multiplikationsmethode, mit der wir uns, wie gesagt, bereits seit langem befassen, und deren wesentliche Grundzüge wir vor einiger Zeit in einer Patentanmeldung beschrieben haben[1]), gewisse Parallelen aufweist mit anderen für die Trennung von Gasgemischen angewandten Multiplikationsverfahren. Über das diesen Multiplikationsverfahren zugrunde liegende gemeinsame Prinzip wurde vor einiger Zeit von einem von uns vorgetragen[2]). Wir glauben, daß die Zentrifugenmethode in gewisser Hinsicht besondere Vorteile besitzen wird, und haben uns daher entschlossen, bereits vor dem Abschluß der begonnenen Versuche über das Grundsätzliche der Multiplikationsmethode bei Schwerefeldern einiges zusammenzustellen.

Wir geben im nachstehenden zunächst eine kurze Beschreibung des bei Anwendung von Schwerefeldern im einfachsten Falle zu erzielenden Effektes. Anschließend daran beschreiben wir eine Methode, bei welcher der im einfachsten Falle erzielte Effekt dadurch vervielfacht wird, daß der Rotationskörper in eine Mehrzahl von Kammern unterteilt wird und daß das in den Kammern befindliche Gas in geeigneter Weise zwischen den Kammern in Zirkulation gesetzt wird. In einem weiteren Kapitel werden wir sodann zeigen, daß der Vervielfältigungseffekt bei passend gewählter Form auch mit Hilfe einer einzigen Kammer bei passend gewählter Strömung im Innern derselben hervorgebracht werden kann. Es zeigt sich dabei, daß diese letztere Methode, obwohl sie sich von anderen Trennungsmethoden im Grundprinzip gänzlich unterscheidet, in gewissen Punkten mit der von K. Clusius[3]) entwickelten Thermodiffusionsmethode enge Parallelen aufweist. Unsere bisherigen diesbezüglichen Überlegungen werden wir an dieser Stelle gleichfalls in einem besonderen Kapitel auseinandersetzen.

I. Trennungseffekt im Schwerefeld bei einfachster Anordnung.

Wenn wir einem Rotationskörper von beispielsweise kreisförmigem Querschnitt (Abb. 1) eine Umlaufzahl ν (Zahl der Umdrehungen pro Sekunde) erteilen, so wirkt bekanntlich auf einen Körper von der Masse m, welcher sich im Abstande r von der Drehachse befindet, eine Zentrifugalkraft von der Größe

$$\mathfrak{K} = -m \cdot 4\,\pi^2 \nu^2 r. \tag{1}$$

[1]) Patentanmeldung K 151226 IV b/12e vom 11. Juli 1938. [2]) Kurzes Referat hierüber bei W. Walcher (vgl. Anm. 1, S. 287). [3]) K. Clusius und G. Dickel, Naturwiss. **26** (1938) 546.

Wenn die potentielle Energie an der äußeren Begrenzung des rotierenden Hohlraumes (Stelle r_a in Abb. 1) gleich Null gesetzt wird, so besitzt der Versuchskörper von der Masse m, falls er sich an der Stelle r befindet, die potentielle Energie

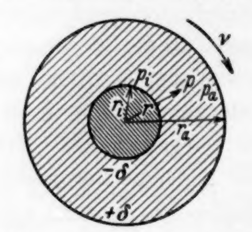


Abb. 1. Querschnitt durch eine mit der Umlaufzahl ν umlaufende Trennkammer.

$$U = 2\,\pi^2\,\nu^2 m\,(r_a^2 - r^2), \tag{2}$$

denn dieses ist die Arbeit, welche gegen die Zentrifugalkraft geleistet werden muß, um den Körper von r_a nach r zu bringen.

Für die Verteilung der Moleküle eines Gases vom Molekulargewicht M_1 (Gewicht der einzelnen Moleküle gleich m_1) im Innern des rotierenden Hohlkörpers ergibt sich hieraus auf Grund des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes folgendes:

Wenn wir mit c_{1a} die Anzahl von Molekülen pro Kubikzentimeter an der Stelle $r = r_a$ bezeichnen, so wird die Anzahl c_1 von Molekülen pro Kubikzentimeter an der Stelle r gefunden werden auf Grund der Beziehung

$$\frac{c_1}{c_{1a}} = e^{-U/kT}$$

oder

$$c_1 = c_{1a} \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m_1 (r_a^2 - r^2)/kT}. \tag{3}$$

Da der Druck p_1 eines Gases mit der Anzahl c_1 von Molekülen pro Kubikzentimeter zusammenhängt durch die Beziehung $p_1 = c_1 \cdot kT$, so gilt zufolge von (3) auch die bekannte Barometerformel

$$p_1 = p_{1a} \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m_1 (r_a^2 - r^2)/kT} \tag{4}$$

und weiter für die Dichte ϱ des Gases (wegen $\varrho_1 = m_1 c_1$) die Beziehung

$$\varrho_1 = \varrho_{1a} \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m_1 (r_a^2 - r^2)/kT}. \tag{5}$$

Findet sich in dem Hohlraum neben dem ersten Gase ein zweites vom Molekulargewicht M_2 (Masse der einzelnen Moleküle gleich m_2), so verteilen sich die beiden Gase im Gleichgewichtszustande bekanntlich unabhängig voneinander, so daß wir für das zweite Gas analog hierzu haben:

$$c_2 = c_{2a} \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m_2 (r_a^2 - r^2)/kT}, \tag{3a}$$

$$p_2 = p_{2a} \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m_2 (r_a^2 - r^2)/kT}, \tag{4a}$$

$$\varrho_2 = \varrho_{2a} \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m_2 (r_a^2 - r^2)/kT}. \tag{5a}$$

In solchem Falle sind p_1 und p_2 bzw. ϱ_1 und ϱ_2 die Partialdrucke bzw. die Partialdichten der beiden Gase.

Die Tatsache, daß in dem Schwerefeld eine teilweise Trennung der Gase erfolgt, sowie die Größe der Trennung ergibt sich sogleich,

wenn wir auf Grund der Beziehungen (3) und (3a) das Verhältnis c_1/c_2 (für die Stelle r) bilden und dieses mit dem Verhältnis c_{1a}/c_{2a} (an der Stelle r_a) vergleichen. Wir haben nämlich

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_{1a}}{c_{2a}} \cdot e^{-\frac{2\pi^2\nu^2(r_a^2 - r^2)}{kT}(m_1 - m_2)} = \frac{c_{1a}}{c_{2a}} \cdot e^{-\frac{2\pi^2\nu^2(r_a^2 - r^2)}{RT}(M_1 - M_2)}. \qquad (6)$$

Der im Exponenten der Gleichung (6) vorkommende Ausdruck ist bei den praktisch anwendbaren Umlaufzahlen ν und Gefäßradien r_a eine recht kleine Größe. Beispielsweise ergibt sich für $(M_1 - M_2) = 4$, $\nu = 330$, $r_a = 10$, $r = 3$, für den Exponenten in Gleichung (6) der Zahlenwert $3 \cdot 10^{-2}$. Infolgedessen können wir für die meisten praktischen Zwecke an Stelle von (6) auch setzen:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_{1a}}{c_{2a}} \cdot \left[1 - 2\,\frac{\pi^2\nu^2(r_a^2 - r^2)}{RT}(M_1 - M_2)\right] = \frac{c_{1a}}{c_{2a}}(1 - 2\delta), \qquad (7)$$

wobei zur Abkürzung

$$\delta = \frac{\pi^2\nu^2(r_a^2 - r^2)}{RT}(M_1 - M_2) \qquad (7a)$$

gesetzt ist.

Man sieht hieraus tatsächlich, daß das Mischungsverhältnis der beiden Gase außen (an der Stelle r_a) vom Mischungsverhältnis im Innern des Hohlraumes (an der Stelle r) verschieden ist und daß der Unterschied um so größer ausfällt, je größer die Umdrehungszahl ν, die Abmessung des Radius r_a und die Differenz der Molekulargewichte $(M_1 - M_2)$ ist.

Für den Fall, daß das eine der Gase (mit Index 1) dem anderen in nur kleiner Menge zugemischt ist, haben wir in derselben Näherung praktisch genommen:

$$\frac{c_1}{c_2} \approx \frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{c_1}{c} = \gamma; \quad \frac{c_{1a}}{c_{2a}} \approx \frac{c_{1a}}{c_{1a} + c_{2a}} = \frac{c_{1a}}{c_a} = \gamma_a, \qquad (8)$$

und somit nach (7), (7a) für den Molenbruch γ, mit welchem das erste Gas in dem Gemisch vertreten ist,

$$\gamma = \gamma_a(1 - 2\delta) \quad \text{oder} \quad \frac{\gamma - \gamma_a}{\gamma_a} = -2\delta. \qquad (9)$$

Wenn wir für den Fall $m_1 > m_2$ die Größe $\gamma - \gamma_0$, d. h. die Abweichung des Gehaltes des Gemisches an Gas 1 vom mittleren Gehalt γ_0 betrachten, so erhalten wir für den bisher betrachteten Fall der einfachsten Anordnung das in der halbseitigen Darstellung Abb. 2 veranschaulichte Bild:

Während der Gehalt an Gas 1 an einer bestimmten mittleren Stelle des Rotationskörpers $(r = r_0)$ gleich γ_0 ist, haben wir bei $r = r_a$

eine Abweichung $+\delta$ (Anreicherung des schweren Bestandteils 1) an der Stelle $r = r_i$ (innere Begrenzung des Hohlkörpers) eine Abweichung $-\delta$ (Verarmung an Bestandteil 1). Falls wir den Hohlraum durch parallele, senkrecht zur Rotationsachse verlaufende Wände in Kammern einteilen, so wiederholt sich diese Verteilung, wie in Abb. 2 angedeutet ist, für jede einzelne der so entstehenden Kammern.

II. Vervielfältigung des Trennungseffektes im Schwerefeld durch Unterteilung des rotierenden Hohlraumes in Kammern.

1. Das Zirkulationsprinzip.

Wir zeigen im nachstehenden, daß es möglich ist, den im vorangehenden beschriebenen Trennungseffekt in grundsätzlich beliebigem Maße dadurch zu vervollständigen, daß der Inhalt der in Abb. 2 angedeuteten Kammern in geeigneter Weise in Zirkulation versetzt wird.

Abb. 2. Das Zirkulationsprinzip zur Herbeiführung einer Vervielfachung des in einer Einzelkammer erzielbaren Trenneffektes. Anfangsstadium: Keine merkliche Vervielfachung des Einzeleffektes $2\,\delta$.

Zu diesem Zwecke stellen wir uns vor, daß durch die in den Kammerwänden der Abb. 2 angedeuteten Öffnungen kleine gleiche Gasmengen in den durch die Pfeile angedeuteten Richtungen befördert werden. Zunächst sieht es dann so aus, als ob sich in jeder Kammer, beispielsweise in Kammer III, nichts ändern würde, indem dieser Kammer bei $r = r_a$ aus Kammer IV schweres Gas zugeführt, gleichzeitig aber ebenso schweres Gas in Richtung nach Kammer II entnommen wird, und indem Entsprechendes für Zufuhr und Entnahme von leichtem Gas bei $r = r_i$ gilt. Indessen erkennt man bald, daß zunächst an den endständigen Kammern I und V eine tatsächliche Änderung der Zusammensetzung erfolgt. Die Kammern I und V besitzen nämlich im Gegensatz zu allen übrigen Kammern nur je zwei Öffnungen für Gaszufuhr und -entnahme, und zwar je eine an einer Stelle $r = r_a$ und an einer Stelle $r = r_i$. Wegen der Verschiedenheit der Zusammensetzung des Gasgemisches bei r_a und r_i kann unter diesen Umständen die mittlere Zusammensetzung des

Gasgemisches in den endständigen Kammern nicht auf die Dauer erhalten bleiben. Vielmehr muß infolge des andauernden Zustromes von Gemisch mit der Zusammensetzung $\gamma_0(1+\delta)$ bzw. $\gamma_0(1-\delta)$ — im folgenden wie in der Abbildung kurz als $+\delta$ und $-\delta$ bezeichnet — der mittlere Gehalt des Gemisches an schweren Molekülen in Kammer I allmählich ansteigen, in Kammer V allmählich absinken, bis schließlich im Grenzfalle das die Kammer I verlassende Gemisch die Zusammensetzung $+\delta$ und entsprechend das die Kammer V verlassende Gemisch die Zusammensetzung $-\delta$ erreicht hat.

Man erkennt indessen sofort, daß, noch ehe sich die soeben angegebene, bei alleiniger Betrachtung der Endkammern zu erwartende Stationarität ganz eingestellt hat, Rückwirkungen auf die mittlere Zusammensetzung des Gasgemisches in den den Endkammern benachbarten Kammern II und IV eintreten werden. Die Bilanz hinsichtlich der zu- und weggeführten Mengen an schweren Molekülen war nämlich für die Kammern II bis IV zu Beginn des Trennprozesses deshalb ausgeglichen, weil, wie an Hand von Abb. 2 gezeigt wurde, sowohl in der Entfernung r_a wie in der Entfernung r_i von der Drehachse zunächst bei allen diesen Kammern gleich große und zugleich in der Zusammensetzung übereinstimmende Gemischmengen zu- und weggeführt werden. Diese Ausgeglichenheit der Bilanz wird nun in den Kammern II und IV infolge der bereits charakterisierten Änderung der Zusammensetzung der Gase in den Endkammern I und V sehr bald gestört. Die Störung beruht darauf, daß nach einiger Zeit von der Kammer I nicht mehr, wie es zu Beginn des Trennprozesses nach Abb. 2 zutreffend ist, Gemisch $-\delta$, sondern Gemisch $+\delta$ an die angrenzende Nachbarkammer II abgegeben wird; ganz Entsprechendes gilt für die Kammer V, die nicht mehr Gemisch $+\delta$, sondern Gemisch $-\delta$ an die Nachbarkammer IV abgibt. Es folgt hieraus zunächst, daß der mittlere Gehalt an schweren Molekülen in Kammer II allmählich ansteigt und entsprechend in Kammer IV allmählich absinkt. Die Größen $-\delta$, $+\delta$ in Abb. 2 wären demnach für Kammer II (bzw. IV) zu ersetzen durch Größen, welche um einen gewissen Betrag erhöht (bzw. erniedrigt) sind. Man denke sich beispielsweise in Kammer II die Größen 0 und $+2\,\delta$, in Kammer IV

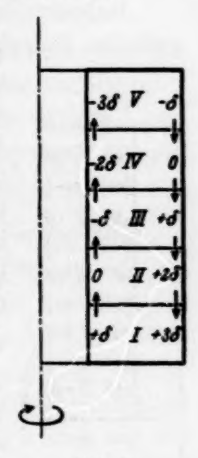


Abb. 3. Zwischenstadium.

die Größen $-2\,\delta$ und 0 angeschrieben. Dies ist in Abb. 3 geschehen, und man erkennt, daß nunmehr die Bilanz für die Kammern II und IV, desgleichen für die Kammer III wiederum vollständig ausgeglichen ist unter gleichzeitiger Wahrung der Forderung, daß zwischen den der Drehachse am nächsten gelegenen Stellen und den von ihr am weitesten entfernten Stellen einer jeden Kammer ein Unterschied in der Zusammensetzung von der Größe $2\,\delta$ bestehen muß.

2. Der stationäre Endzustand.

Indessen entspricht auch der durch das Schema Abb. 3 dargestellte Entmischungszustand noch nicht dem schließlich sich einstellenden, für alle Kammern stationären Endzustand, weil die Endkammern nach diesem Schema aus ihren Nachbarkammern mit einem anders zusammengesetzten Gemisch gespeist werden, als sie an ihre Nachbarkammern abgeben. Aus solchem Grunde schließen sich an den durch Abb. 3 charakterisierten Zwischenzustand weitere Veränderungen an, die im gleichen Sinne gerichtet sind wie die Veränderungen, die im vorausgehenden Abschnitt näher gekennzeichnet wurden. Der schließlich erreichbare stationäre Endzustand ist in Abb. 4 dargestellt. Daß dieser Zustand wirklich dem stationären Endzustand entspricht, geht daraus hervor, daß die in Pfeilrichtung veranlaßten Strömungen zwischen den einzelnen Kammern weitere Veränderungen in den Kammern nicht hervorzurufen vermögen. Von der Richtigkeit dieser Behauptung überzeugt man sich leicht für jede einzelne Kammer an Hand von Abb. 4, indem man zeigt, daß die in der Zeiteinheit einer Kammer zugeführten und entnommenen Gasmengen die mittlere Zusammensetzung des Gases in der Kammer unverändert lassen. Man erkennt im besonderen, daß diese Stationaritätsbedingung nunmehr auch für die Endkammern zutrifft. Beispielsweise wird Kammer V mit Gemisch von der Zusammensetzung $-3\,\delta$ gespeist, während ein gleich starker Gasstrom von nämlicher Zusammensetzung die Kammer wieder verläßt.



Abb. 4.
Der stationäre Endzustand.

Wir weisen darauf hin, daß nach Einstellung des soeben charakterisierten stationären Endzustandes (in Kammer I und V) Gasgemische auftreten, die sich in der Zusammensetzung insgesamt um den Be-

trag 10 δ, also um das fünffache des Entmischungsbetrages unterscheiden, der unter Anwendung einer einzigen Kammer herbeigeführt werden kann; in einer Einzelkammer erreicht ja die Entmischung höchstens den Betrag von 2 δ. Es folgt hieraus das wesentliche Ergebnis, daß es unter Anwendung des im vorstehenden erläuterten Zirkulationsprinzips möglich ist, eine Vervielfältigung des in einer Einzelkammer erreichbaren Trennungseffektes zu erzielen, und zwar um einen Faktor, welcher gleich ist der Anzahl der Kammern, in welche man den Hohlraum der Zentrifuge unterteilt hat.

Wir werden auf diese Tatsache bei späterer Gelegenheit nochmals zurückkommen, wollen aber, soweit es im Rahmen der vorliegenden Mitteilung wesentlich ist, in den folgenden Abschnitten weitere Überlegungen über das im vorigen beschriebene Zirkulationsprinzip anstellen.

3. Die Herbeiführung der Gaszirkulation durch Temperaturbäder.

Es versteht sich, daß es grundsätzlich gleichgültig ist, wie die im vorausgehenden immer als gegeben angenommene Strömung in den die Kammern verbindenden Rohrleitungen hervorgerufen wird. Indessen sind begreiflicherweise nur wenige der denkbaren Pumpvorrichtungen zur Anbringung auf einem mit hoher Geschwindigkeit rotierenden System tatsächlich geeignet, und deshalb wollen wir der Frage nach einem geeigneten Pumpsystem im nachfolgenden einen gewissen Raum widmen. Es zeigt sich, daß die erstrebte Zirkulation des Gases in besonders einfacher und wirksamer Weise durch Ausnutzung der Thermokonvektion verwirklicht werden kann.

a) Die Wirkungsweise dieses Prinzips erläutern wir im folgenden an Hand der schematischen Abb. 5, in welcher der Übersichtlichkeit halber nur drei Kammern (I, II, III) gezeichnet sind, während der Anschluß weiterer Kammern nur angedeutet ist. Alle Teile der Abbildung sind fest miteinander verbunden zu denken und sollen gemeinsam um die angedeutete Achse rotieren. Durch Vergleich der Abb. 5 mit Abb. 2 stellt man fest, daß zum Unterschied von der vereinfachten Darstellung nach Abb. 2 die nahe der Drehachse befindlichen Rohrverbindungen von Kammer zu Kammer jetzt nicht mehr einfach durch die Kammerwände hindurch, sondern über zwei Temperaturbäder W und K geführt sind. In den letzteren verlaufen die Rohrverbindungen streckenweise in radialer Richtung. Es ist leicht

einzusehen, daß damit bereits eine Pumpvorrichtung verwirklicht ist, wenn nur dafür gesorgt wird, daß die Bäder W und K auf verschiedener Temperatur gehalten werden (Bad W soll relativ wärmer, Bad K mag bei Zimmertemperatur gehalten sein). Unter diesen Umständen nimmt nämlich das Gas, welches sich in den Rohrabschnitten w_{II} und w_{III} befindet, eine geringere Dichte an als das Gas in den Rohrabschnitten k_{I} und k_{II}. Damit werden aber weiterhin auch die an entsprechenden Volumenteilen des Gases angreifenden Schwerekräfte verschieden, und da die Rohre k_{I} und w_{II}, k_{II} und w_{III}, wie man aus Abb. 5 entnimmt, je miteinander kommunizieren, so ergibt sich, daß insgesamt eine Triebkraft zustandekommt, die das Gas in der durch Pfeile angedeuteten Richtung in Bewegung setzt.

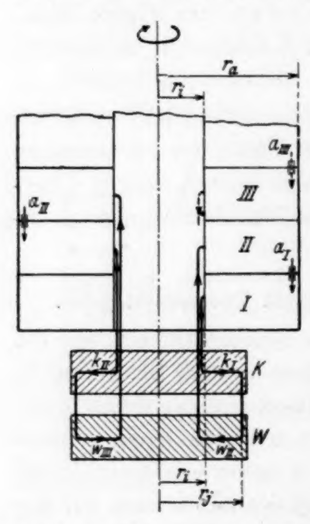


Abb. 5. Wirkungsweise der Thermopumpe zur Veranlassung des Gasumlaufs. W und K sind auf verschiedener Temperatur gehaltene Temperaturbäder.

b) Eine derartige Thermokonvektionspumpe hat gegenüber anderen Pumpvorrichtungen unter anderem den Vorzug, daß sie bei vollkommen gleichmäßiger Förderung des Gases die Pumpleistung, wie wir im folgenden zeigen werden, in einfacher Weise zu berechnen gestattet. Wir berechnen im folgenden Abschnitt zunächst die Größe der Triebkraft, die in einer derartigen Anordnung hervorgebracht werden kann, indem wir vorübergehend die Annahme machen, daß die im Abstande r_a von der Drehachse befindlichen Rohrverbindungen a_{I}, a_{II} usw. in Abb. 5 zunächst noch verschlossen seien. Man erkennt, indem man beispielsweise die Rohrschleife $k_{\mathrm{I}}-w_{\mathrm{II}}$ in Abb. 5 näher ins Auge faßt, daß dann die durch die Temperaturbäder hervorgebrachte Strömung bald zum Stillstand kommt, nämlich dann, wenn sich in Kammer II ein gewisser Überdruck gegenüber Kammer I eingestellt hat. Entsprechendes gilt für die Rohrschleife $k_{\mathrm{II}}-w_{\mathrm{III}}$ und das dazugehörende Kammerpaar II, III usw. Der Betrag der so entstehenden Druckdifferenzen, die nach dem bereits Gesagten durch die verschiedenen Dichten der Gase in den Rohrabschnitten w_{II}, w_{III} einerseits und k_{I}, k_{II} andererseits hervor-

gebracht werden, läßt sich nun leicht in Abhängigkeit von den Temperaturen T_w und T_k der Wärmebäder W und K angeben, wenn die Dimensionierung der Rohrschleifen, die Umlaufzahl ν der Zentrifuge und das Molekulargewicht M (oder Molekülgewicht m) des Gases bekannt sind.

c) Zur **Berechnung dieser Triebkraft** müssen wir nach der Änderung fragen, die der an der Stelle $r = r_i$ herrschende Druck p_i erfährt, wenn unter Konstanthaltung des Druckes p_j an der Stelle r_j (Abb. 5) die Temperatur T des Gases geändert wird. Die gesuchte Temperaturabhängigkeit ist in der früher angegebenen Gleichung (4) bereits enthalten, und wir können sie daher, indem wir die Indices von p und r in (4) entsprechend ändern und an Stelle von m_1 die mittlere Masse m bzw. das mittlere Molekulargewicht M des Gasgemisches setzen, sofort wie folgt anschreiben:

$$p_i = p_j \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 m (r_j^2 - r_i^2)/RT} = p_j \cdot e^{-2\pi^2\nu^2 M (r_j^2 - r_i^2)/RT}. \qquad (10)$$

Wir benutzen nunmehr die Beziehung (10) dazu, um den uns hier interessierenden Unterschied Δp_i zwischen den Drucken p_{ik} und p_{iw} zu berechnen, die sich im Abstande r_i von der Drehachse in den beiden Schenkeln der Rohrschleife $k_{\mathrm{I}} - w_{\mathrm{II}}$ (Abb. 5) einstellen, wenn die Wärmebäder K und W bei den Temperaturen T_k und T_w gehalten werden. Wir brauchen zu diesem Zweck nur zu berücksichtigen, daß der Druck an der Stelle r_j wegen der bei $r = r_j$ von Bad K zu Bad W führenden Rohrleitung in beiden Bädern den gleichen Wert p_j besitzt, und daß wir daher die Drucke p_{iw} und p_{ik} für die Stelle $r = r_i$ in den Rohrteilen w_{II} und k_{I} zunächst einzeln finden können, indem wir in Gleichung (10) einmal $T = T_w$, ein andermal $T = T_k$ setzen. Der gesuchte Druckunterschied im Abstand r_i ist dann

$$\Delta p_i = p_{iw} - p_{ik} = p_j \left(e^{-2\pi^2\nu^2 M (r_j^2 - r_i^2)/RT_w} - e^{-2\pi^2\nu^2 M (r_j^2 - r_i^2)/RT_k}\right)$$

oder, indem wir p_j durch den (im allgemeinen besser bekannten) Druck p_{ik} mit Hilfe von (10) ersetzen,

$$\Delta p_i = p_{ik} \cdot \left(e^{\frac{2\pi^2\nu^2 M (r_j^2 - r_i^2)}{R}\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_w}\right)} - 1\right).$$

Da der Exponent im Falle kleiner Werte von $\Delta T = T_w - T_k$, d. h. unter den praktisch in Frage kommenden Verhältnissen, eine kleine Größe ist, so erhalten wir hieraus durch Reihenentwicklung, indem wir dabei noch $p_{ik} \approx p_i$ setzen:

$$\Delta p_i \approx p_i \frac{2\pi^2\nu^2 M (r_j^2 - r_i^2)}{R}\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_w}\right) \approx p_i \frac{2\pi^2\nu^2 M}{RT}(r_j^2 - r_i^2)\frac{\Delta T}{T}. \qquad (11)$$

Die Beziehung (11) gestattet es, die zur Veranlassung der Strömung in den Rohrschleifen $k_{I}-w_{II}$ usw. zur Verfügung stehende Druckdifferenz aus den Temperatur- und Druckverhältnissen, dem Molekulargewicht des Gases, der Umlaufzahl und den geometrischen Abmessungen der Rohrschleifen zu berechnen. Für Luft vom (mittleren) Molekulargewicht $M = 29$ findet man beispielsweise, wenn $\nu = 330$ Umdrehungen in der Sekunde, $r_i = 3$ cm, $r_j = 4$ cm, $p_i = 400$ mm Hg, $\Delta T = 20°$, $T = 300°$ abs. gesetzt wird: $\Delta p_i \approx 0{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Es zeigt sich, daß Druckunterschiede von dieser Größenordnung im allgemeinen ausreichen, um die gewünschte Gaszirkulation zustandezubringen. Wie man aus (11) entnimmt, hat man auch bei bereits festgelegten Werten für M und p_i die Möglichkeit, Δp_i in weiten Grenzen zu variieren, indem man entweder $r_i - r_j$, oder ΔT in passender Weise verändert.

d) Die durch Gleichung (11) angegebene Druckdifferenz stellt sich, wie beschrieben wurde, zwischen den Kammern I und II unter der Voraussetzung ein, daß die Öffnung a_I noch geschlossen ist und falls der Druck jeweils an der Stelle $r = r_i$ gemessen wird. Dasselbe trifft, wie man der Abb. 5 entnimmt, für das Kammernpaar II, III und damit für alle weiteren aufeinanderfolgenden Kammernpaare zu. Man erkennt, daß auf diese Weise ein mit ansteigender Kammernnummer jeweils um den Betrag Δp_i ansteigender Druck (gemessen an der Stelle $r = r_i$) resultiert. Diese Tatsache nützen wir aus, um die nach Abschnitt II erforderlichen Gasströmungen (in der in Abb. 5 durch Pfeile angedeuteten Richtung) zu veranlassen. Wir brauchen nämlich lediglich die eingangs der Betrachtung getroffene Verabredung, daß die bei $r = r_a$ unmittelbar von Kammer zu Kammer führenden Rohrverbindungen a_I, a_{II} . . . zunächst geschlossen sein sollen, jetzt fallen zu lassen. Das Gas strömt dann von selbst in der gewünschten Richtung, da der Druckunterschied zwischen den einzelnen Kammern durch die Wärmebäder W und K dauernd, wenngleich nicht in vollem Betrage, so doch zumindest dem Vorzeichen nach aufrechterhalten wird. Man erkennt übrigens aus dem Strömungsschema Abb. 5, daß durch jedes der Rohre a_I, a_{II} . . . in der Zeiteinheit ebenso viel Gas zurückströmt, wie durch die Rohrschleifen $k_I - w_{II}$ und $k_{II} - w_{III}$ jeweils von einer zur nächsten Kammer befördert wird. Damit ist gezeigt, daß sich das nach Abb. 2 geforderte Strömungsschema experimentell verwirklichen läßt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch die Rohre a_{I}, a_{II} usw. zurückströmt, läßt sich bei gegebener Dimensionierung der Rohre nach dem POISEUILLEschen Gesetz ermitteln. Es ist hierbei gegebenenfalls zu beachten, daß das an der Stelle $r = r_a$ wirksame Druckgefälle Δp_a größer ist als die Druckdifferenz Δp_i, wie wir sie nach (11) für eine Stelle $r = r_i$ angeben können. Der Übergang von Δp_i auf Δp_a ist indessen unter Zuhilfenahme der Beziehung (4) sehr einfach vorzunehmen. Man findet

$$\Delta p_a = \Delta p_i \cdot e^{2\pi^2 \nu^2 M (r_a^2 - r_i^2)/RT}. \qquad (12)$$

Aus der Herleitung der Formeln (11) und (12) geht hervor, daß die in einer gegebenen Apparatur auftretenden Druckverhältnisse nur dann durch diese Formeln genau wiedergegeben werden, wenn der Reibungswiderstand in den Rohren a_{I}, a_{II} ... sehr groß ist im Vergleich zu dem Reibungswiderstand, der in den Rohrschleifen $k_{\mathrm{I}} - w_{\mathrm{II}}$, $k_{\mathrm{II}} - w_{\mathrm{III}}$ ··· auftritt. Dies braucht aber nicht immer der Fall zu sein. In solchen Fällen wird die tatsächlich in den Kammern auftretende Druckdifferenz Δp_i und damit wegen (12) auch Δp_a kleiner, als man auf Grund der Formeln (11) und (12) erwarten sollte. Es bereitet indessen, wie wir hier nur nebenbei erwähnen, keine Schwierigkeit, auch in solchen Fällen die in den Kammern auftretenden Drucke durch Mitberücksichtigung der in den Rohrschleifen zur Anwendung gekommenen Rohrquerschnitte und -längen genau zu berechnen.

Schließlich sei der Vollständigkeit halber erwähnt, daß bei den in den vorausgehenden Abschnitten angestellten Überlegungen stillschweigend immer vorausgesetzt worden ist, daß das durch die erwärmten bzw. gekühlten Rohrteile geführte Gas jeweils die dem Bad entsprechende Temperatur tatsächlich annimmt. Es ist nicht selbstverständlich, daß diese Voraussetzung immer erfüllt ist, insbesondere wenn verhältnismäßig große Strömungsgeschwindigkeiten zur Anwendung kommen. Der eine von uns (W. KUHN) hat indessen durch besondere Überlegungen, die wir hier nicht im einzelnen wiedergeben, zeigen können, daß bei den für uns in Frage kommenden Versuchsbedingungen die genannte Voraussetzung im allgemeinen erfüllt ist. Unter extremen Verhältnissen würde allerdings dem unvollständigen Wärmeübergang auf das Gas etwa in der Weise Rechnung zu tragen sein, daß in Beziehung (11) an die Stelle von ΔT eine kleinere, effektive Temperaturdifferenz gesetzt wird.

4. Die Bemessung der Strömungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Diffusionsgeschwindigkeit.

Durch das Vorstehende ist gezeigt worden, daß es durch Anwendung von Temperaturbädern leicht möglich ist, die eingangs dieser Mitteilung an Hand der Abb. 2, 3 und 4 erläuterte, zu einer Multiplikation des Trennungseffektes führende Gaszirkulation zu verwirklichen. Dabei ist die Größe der anzuwendenden Strömungsgeschwindigkeit zunächst noch offen gelassen worden. Es verbleibt, nunmehr auf einige Gesichtspunkte hinzuweisen, die es gestatten, eine für die Erzielung maximaler Trennungseffekte zweckmäßige Strömungsgeschwindigkeit festzusetzen.

a) Vermeidung von Rückdiffusion. Bei der Erläuterung des Multiplikationsprinzips an Hand der Abb. 2, 3, 4 haben wir, um der Einstellung des maximalen Entmischungszustandes durch Diffusion im Schwerefeld der Zentrifuge genügend Zeit zu lassen, angenommen, daß die durch die verschiedenen Öffnungen beförderten Gasmengen „klein" seien. Diese vorläufige Annahme bedarf jetzt einer Präzisierung, und zwar unter anderem aus folgendem Grunde: Der angestrebte, durch Abb. 4 näher gekennzeichnete stationäre Endzustand der Entmischung ist, wie man an den in die Abbildung eingetragenen Zahlen $5\,\delta$, $3\,\delta$ usw. erkennt, dadurch ausgezeichnet, daß Konzentrationsunterschiede in der durch (9) definierten Größe sowohl innerhalb der einzelnen Kammern als auch von Kammer zu Kammer auftreten. Insbesondere finden sich derartige Konzentrationsunterschiede auch zwischen den Enden einer zwei Kammern verbindenden Rohrleitung. Die Folge davon ist, daß in dem so entstehenden Konzentrationsgefälle in den Rohrleitungen eine mit fortschreitender Annäherung an den stationären Endzustand ansteigende Tendenz zum Rückausgleich der erwünschten Konzentrationsunterschiede durch Diffusion auftreten wird.

Es zeigt sich indessen, daß wir die unerwünschte Rückdiffusion durch die Rohrverbindungen praktisch vollständig dadurch verhindern können, daß wir für genügend große Translationsgeschwindigkeit des Gases im Innern der Rohre sorgen. Um dies zu zeigen, gehen wir aus von der bekannten Beziehung[1]), welche die Zeit τ_D mit dem mittleren Quadrat der Strecke x verknüpft, um welche sich ein Molekül infolge

---

[1]) A. Einstein, Ann. Physik **17** (1905) 549. M. v. Smoluchowski, Ann. Physik **21** (1906) 756.

der Wärmebewegung (Diffusion) während der Zeit τ_D in einer vorgegebenen Richtung bewegt. Sie lautet

$$x^2 = 2\,D\,\tau_D, \tag{13}$$

wobei D die Diffusionskonstante für Diffusion der hervorgehobenen Molekülsorte gegen den anderen Mischungsbestandteil darstellt. Mittels (13) können wir umgekehrt sofort die Zeit τ_D angeben, die ein Gasmolekül im Mittel braucht, um sich bei fehlender Strömung vom einen zum anderen Ende eines Rohres, d. h. im vorliegenden Falle von der einen in die andere Kammer ausschließlich auf Grund von Diffusionsvorgängen zu bewegen. Falls das Rohr die Länge l hat, finden wir, indem wir $x = l$ setzen,

$$\tau'_D = \frac{l^2}{2D}. \tag{14}$$

Infolge der Diffusion würde somit ein Molekül des Gases während der Zeit τ'_D vom einen Rohrende zum anderen gelangen können, falls das Gas in dem Rohr ruhen würde. Dieser Bewegung durch Diffusion überlagert sich indessen die gerichtete Translation, die dem Gase durch die Strömung aufgeprägt wird. Die Rückdiffusion in dem Rohr wird praktisch genommen dann verhindert sein, wenn die Zeit τ'_K, die ein Molekül im Mittel braucht, um die Rohrlänge l als Folge der dem Gas aufgeprägten Strömung zu durchsetzen, wesentlich, z. B. zehnmal kleiner wird als die Diffusionszeit τ'_D.

Nun ist offenbar

$$\tau'_K = \frac{l}{u}, \tag{15}$$

wenn u die mittlere Translationsgeschwindigkeit des im Rohre strömenden Gases ist. Die Translationsgeschwindigkeit u ihrerseits ist, wenn d der Rohrdurchmesser ist, mit $dv/dt = \dot{v}$, d. h. mit dem pro Sekunde den Rohrabschnitt durchsetzenden Gasvolumen, verknüpft durch die Beziehung:

$$\dot{v} = \frac{\pi}{4}\,d^2 u. \tag{16}$$

Indem wir nun in der für den Ausschluß von Rückdiffusion maßgebenden Bedingung

$$\tau'_D \gg \tau'_K$$

die Beziehungen (14), (15) und (16) einsetzen, finden wir schließlich:

$$\frac{l}{d^2} \gg \frac{\pi D}{2\dot{v}} \quad \text{oder} \quad \dot{v} \gg \frac{\pi D}{2} \cdot \frac{d^2}{l}. \tag{17}$$

Die Bedingung (17) muß bei der Dimensionierung der Öffnungen und Rohrverbindungen, welche die einzelnen Kammern der Zentrifuge verbinden, erfüllt werden, wenn

eine Verminderung der in den einzelnen Kammern erzielten Anreicherungsgrade durch Rückdiffusion zwischen den Kammern ausgeschlossen sein soll.

b) Ungestörte Einstellung des Gleichgewichts innerhalb der Kammern. Wenn auch das pro Sekunde durch die Verbindungsrohre strömende Gasvolumen $\dot{v}$ gemäß der Beziehung (17) möglichst groß gewählt werden soll, so zeigt es sich doch, daß $\dot{v}$ auf Grund anderer, beim Versuch einzuhaltender Bedingungen nicht beliebig groß gemacht werden darf. So sehr es auch unter anderem im Interesse einer möglichst raschen Einstellung des stationären Endzustandes wünschenswert erscheinen mag, $\dot{v}$ sehr groß zu wählen, so verbietet sich doch eine zu starke Steigerung von $\dot{v}$ deswegen, weil sich bei zu großer Strömungsgeschwindigkeit die früher (vgl. Abb. 4) durch die Größen δ, 3δ usw. angedeuteten und durch die Formeln (6) bis (9) angegebenen Entmischungszustände in den einzelnen Kammern nur unvollständig einstellen würden. Es kommt vielmehr darauf an, die Strömung und damit die Erneuerung des Inhaltes einer Kammer durch frisches Gemisch so langsam erfolgen zu lassen, daß für die Entmischung innerhalb einer jeden einzelnen Kammer genügend Zeit zur Verfügung steht. Die Entmischung innerhalb der einzelnen Kammer selbst beruht auf einem Diffusionsvorgang, der sich, wie man aus Abb. 2, 3 oder 4 erkennt, über den Abstand $r_a - r_i$, d. h. von der äußeren bis zur inneren Begrenzung des Kammerhohlraumes, zu erstrecken hat.

Die damit aufgestellte neue Bedingung können wir formelmäßig in ähnlicher Weise behandeln, wie das Problem der Vermeidung von Rückdiffusion durch die offenen Rohrverbindungen, nämlich durch Heranziehung der bereits benutzten Beziehung (13). Wenn wir dort für x die Entfernung $r_a - r_i$ einsetzen, also den Abstand, den ein Molekül durch Diffusion zurücklegen muß, um von der äußeren zur inneren Begrenzung des Kammernhohlraumes zu gelangen, so erhalten wir in Analogie zu (14) eine Zeit, die diese Diffusion im Mittel beansprucht, und die wir mit τ''_D bezeichnen wollen:

$$\tau''_D = \frac{(r_a - r_i)^2}{2D}. \tag{18}$$

Nach dem Gesagten ist τ''_D die Zeit, welche praktisch genommen erforderlich ist, damit sich in der einzelnen gasgefüllten rotierenden Kammer das Verteilungsgleichgewicht (Gleichung (6)), dessen vollständige Einstellung allerdings nur asymptotisch erreicht wird, ein-

stellt. Auf Grund dieser Betrachtung werden wir als Strömungsgeschwindigkeit $\dot{v}$ zweckmäßig eine solche wählen, bei welcher die Erneuerung des Inhaltes einer Kammer durch nachströmendes Gemisch nach τ''_K Sekunden eintritt, wobei $\tau''_K \geqq \tau''_D$ zu setzen ist. Die Zeit τ''_K, welche für die einmalige Ausspülung des Kammerinhaltes benötigt wird, finden wir dabei in einfacher Weise, indem wir das Produkt $\dot{v}\tau''_K$ mit dem Rauminhalt V_K einer Kammer gleich setzen. Auf diese Weise ergibt sich, falls die Kammern etwa die in Abb. 2 oder 5 angedeutete Form und ihre Wände einen Abstand h voneinander besitzen, die Beziehung

$$\dot{v}\tau''_K = V_K = \pi h (r_a^2 - r_i^2). \qquad (19)$$

Durch Einsetzen dieser Werte von τ''_D und τ''_K in die Bedingung

$$\tau''_K \geqq \tau''_D$$

erhalten wir schließlich:

$$\dot{v} \leqq 2 D \pi h \frac{r_a + r_i}{r_a - r_i}. \qquad (20)$$

Dies gibt uns die für ein Kammernsystem vom Typus Abb. 2 bis 6 **gesuchte höchstzulässige Strömungsgeschwindigkeit** $\dot{v}$ (in cm³/sec) **in Abhängigkeit von der Dimensionierung der Einzelkammern** (r_a, r_i und h) **des Rotationskörpers.** Für praktische Zwecke wird es genügen, für $\dot{v}$ etwa ein Drittel oder ein Fünftel des Wertes des in (20) rechts stehenden Ausdruckes zu wählen.

Auf Grund des bisher Besprochenen kann nun, wie man leicht erkennt, endgültig über die Dimensionierung der Kammern sowie der Rohrverbindungen, d. h. über die Größen r_i, r_a, h, l und d, gemäß den Forderungen (17) und (20) verfügt werden. Werden hierbei die beiden Größen l und d gleichzeitig festgelegt, so ist damit auf Grund des Poiseuilleschen Gesetzes auch bereits über die notwenige Größe der die Zirkulation des Gases veranlassenden Druckunterschiede Δp_i und Δp_a (Gleichung (11) und (12)) verfügt. Solche Druckdifferenzen herbeizuführen, macht nach dem im Anschluß an die Beziehung (11) Gesagten keinerlei Schwierigkeiten.

Mit den soeben getroffenen zusammenfassenden Feststellungen ist gezeigt, daß die wesentlichsten Voraussetzungen für die praktische Anwendbarkeit des an Hand der schematischen Darstellungen in Abb. 2, 3 und 4 erläuterten Multiplikationsverfahrens, nämlich die Vermeidung von Diffusionseffekten in den die Kammern ver-

bindenden Rohrleitungen einerseits, die Herbeiführung ungestörter Diffusion in den Kammern selbst andererseits, durch Anwendung der in Abb. 5 dargestellten Temperaturbäder als Antrieb für die Zirkulation vollständig erfüllbar sind.

c) Bemerkung zur Herleitung von Gleichung (19). Der Vollständigkeit halber sei zu den vorstehenden Überlegungen über die zweckmäßige Wahl der Strömungsgeschwindigkeit v bemerkt, daß das durch (20) wiedergegebene Ergebnis und insbesondere die Beziehung (19) streng genommen zunächst nur für die endständigen Kammern, in welchen tatsächlich eine Durchspülung der Kammern entgegen dem Diffusionsstrom in radialer Richtung stattfindet, zutrifft, während im Falle der übrigen Kammern besonders bei Betrachtung von Abb. 2 mit Recht der Verdacht auftreten mag, daß Gemisch, welches in eine Kammer einströmt, diese durch eine gerade gegenüberliegende Öffnung sofort wieder verläßt, ohne an den erwünschten Diffusionsvorgängen im Schwerefeld teilgenommen zu haben. Einer solchen Gefahr ist indessen leicht in der Weise zu begegnen, daß man die in gleichem Achsenabstand in die Kammern mündenden Öffnungen nicht, wie es in Abb. 2, 3 und 4 der Übersichtlichkeit halber geschehen ist, unmittelbar gegenüberliegend, d. h. in kleinstmöglichem Abstand voneinander, sondern möglichst weit voneinander entfernt anordnet. Der soeben angedeuteten Möglichkeit ist in der Darstellung Abb. 5 bereits Rechnung getragen worden.

Wir beschließen hiermit vorläufig die Untersuchungen über die Einzelheiten des Verfahrens und wenden uns jetzt zu der Frage nach der Zeitdauer, welche für die Gastrennung aufgewendet werden muß, falls der durch die Aufteilung des Zentrifugenhohlraumes zu erreichende Vervielfachungseffekt verwirklicht werden soll.

5. Anreicherungsgrad und Zeitaufwand in Abhängigkeit von der Zahl der Kammern.

a) Der Anreicherungsgrad. Wie wir bereits ausführten, gestattet die Unterteilung des Hohlraumes in Z Kammern die Vervielfachung des Trennungseffektes um den Faktor Z. In Formeln lautet dieses Ergebnis unter Benutzung der in den Formeln (6) bis (9) (S. 223) benutzten Näherungen und Bezeichnungen:

Für die in einer Einzelkammer auftretenden Konzentrationsunterschiede gilt

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_a} = e^{-2\delta} \approx 1 - 2\delta \quad \text{bzw.} \quad \frac{\gamma_i - \gamma_a}{\gamma_a} \approx -2\delta,$$

während bei einer aus Z Einzelkammern bestehenden Vorrichtung für die stärkst unterschiedenen Konzentrationen, die in einem Versuch hervorgebracht werden, folgendes gilt:

$$\frac{(\gamma_i)_Z}{(\gamma_a)_1} = e^{-2\delta Z} \approx (1 - 2\delta)^Z \approx 1 - 2\delta Z \quad \text{bzw.} \quad \frac{(\gamma_i)_Z - (\gamma_a)_1}{(\gamma_a)_1} \approx -2\delta Z. \qquad (21)$$

Hierbei ist die aus Abb. 4 abzulesende Tatsache benutzt, daß das (γ_i) der n-ten Kammer gleich ist dem (γ_a) der $(n+1)$-ten Kammer, in Formeln: $(\gamma_i)_n = (\gamma_a)_{n+1}$, und daß wir daher für $(\gamma_i)_Z/(\gamma_a)_1$ der Reihe nach setzen können:

$$\frac{(\gamma_i)_Z}{(\gamma_a)_1} = (\gamma_i)_Z \cdot \frac{(\gamma_i)_{Z-1}}{(\gamma_a)_Z} \cdot \frac{(\gamma_i)_{Z-2}}{(\gamma_a)_{Z-1}} \cdots \frac{(\gamma_i)_1}{(\gamma_a)_2} \cdot \frac{1}{(\gamma_a)_1} = \prod_{n=1}^{Z} \frac{(\gamma_i)_n}{(\gamma_a)_n} = (e^{-2\delta})^Z.$$

Wir dürfen hierauf die Aussage gründen, daß es mit Hilfe der durch die Abb. 2 bis 5 erläuterten Methode grundsätzlich möglich ist, in einem Arbeitsgang zu beliebig starken Anreicherungsgraden zu gelangen, und zwar allein durch entsprechende Vermehrung der Anzahl Z der Kammern. Im Gegensatz hierzu bleibt die Größe der in einem einfachen Hohlraum erzielbaren Trennungseffekte 2δ stets beschränkt infolge der Tatsache, daß die Umlaufzahl ν einer Zentrifuge bzw. der Wert von $\nu^2 r_a^2$ (vgl. Gleichung (60)) wegen der begrenzten Festigkeit des Zentrifugenmaterials nicht beliebig gesteigert werden kann. Wie man Gleichung (7), (7a) entnimmt, ist nämlich eine Erhöhung des Effektes in diesem Falle, wenn man von der Möglichkeit einer Senkung der Temperatur absieht, nur durch Vergrößerung der Umlaufzahl oder des Außenradius der Zentrifuge möglich.

Es ist für die Erreichung eines vorgegebenen Trennungsgrades grundsätzlich gleichgültig, ob die Vermehrung der Kammernzahl durch Zufügen neuer Kammern vorgenommen wird, oder ob ein vorgegebener Gesamthohlraum durch häufigere Unterteilung in mehr Kammern aufgespalten wird. Wir haben uns ja tatsächlich im vorigen bei der Besprechung der Strömungsgeschwindigkeiten und der diese veranlassenden Pumpvorrichtung überzeugen können, daß die dort aufgestellten Bedingungen (vgl. etwa die Formeln (11), (17) und (20)) unter allen Umständen erfüllbar sind. Dies muß infolgedessen auch in dem besonderen Falle noch zutreffen, wo die Kammern sehr schmal, aber dafür um so zahlreicher sind. Es ist interessant, zu bemerken, daß es demnach denkbar ist, sogar bei beschränkter Raumbeanspruchung in einem gegebenen Gasgemisch fast beliebige Anreicherungsgrade hervorzubringen.

Das Interesse an derartigen Erörterungen ist zunächst ein theoretisches. Es wird sich nämlich zeigen, daß mit der fortgesetzten Unterteilung eines vorgegebenen Hohlraumes ein ungeheurer Anstieg des für die Einstellung des stationären Endzustandes erforderlichen Zeitbedarfs verknüpft ist. Trennvorgänge, die extrem lange Zeit be-

anspruchen, sind aber praktisch als wertlos zu bezeichnen. Im folgenden werden wir daher die Zeitgröße, die bisher nur implizite in der Größe $\dot{v}$ auftrat, stärker mit in Rechnung stellen.

b) Der Zeitbedarf. Wir legen uns jetzt die Frage vor, wie lange ein Trennvorgang dauert, wenn eine Zentrifuge vom Typus Abb. 2 bis 5 in Z Kammern unterteilt ist. Wir werden sehen, daß wir die Frage in ähnlich einfacher Weise und mit ähnlicher Näherung beantworten können, wie wir im vorausgehenden die Frage nach einer höchstzulässigen Strömungsgeschwindigkeit $\dot{v}$ behandelt haben. Um die Übertragung des dort ausgesprochenen Gedankens auf das hier vorliegende neue Problem vorzunehmen, werden wir sagen, daß die Zeit, die für die angenäherte Einstellung des stationären Endzustandes, der ja gleichfalls eine Art Gleichgewichtszustand darstellt, erforderlich ist, gleich sein wird der Zeit, die ein Molekül im Mittel braucht, um durch Diffusions- und Konvektionsvorgänge gerade einmal von der ersten zur letzten Kammer in einem aus insgesamt Z Kammern bestehenden System zu gelangen. Diese letztere Zeit können wir unter Benutzung des S. 234 bis 235 Gesagten und unter Zuziehung einer einfachen neuen Überlegung leicht auffinden.

Zu diesem Zwecke wollen wir das Schicksal eines einzelnen Gasmoleküls, welches soeben, beispielsweise von unten kommend, in die Kammer II in Abb. 2 (S. 224) eingetreten ist, genauer verfolgen. Wir wissen, da der Kammerinhalt V_K erst nach Ablauf der Zeit $\tau''_K \geqq \tau''_D$ (vgl. S. 235) durch nachströmendes Gas ausgespült wird, daß das Molekül sich im Mittel τ''_K Sekunden in der Kammer aufhält. Es ist jetzt die Frage, durch welche der vorhandenen beiden Austrittsöffnungen, d. h. nach welcher der beiden Nachbarkammern das Molekül die Kammer II verläßt. Wegen der bereits gegebenen Definition (18) von τ''_D als mittlerer Zeitbedarf für die einmalige Bewegung des Moleküls durch Diffusion von der inneren zur äußeren Begrenzung des Kammernhohlraumes (Abstand $r_a - r_i$) können wir die eben gestellte Frage durch die Aussage beantworten, daß ein ursprünglich etwa an einer Stelle r_i befindliches Molekül bereits nach Ablauf von τ''_D Sekunden an einer Stelle r_a oder wiederum bei r_i mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit[1]) anzutreffen ist und daß diese Übereinstimmung

[1]) Man denke sich z. B. eine kleine Seifenblase an die Stelle r_i und dort zum Zerplatzen gebracht. Nach τ''_D Sekunden würde sich gemäß (18) ihr Inhalt durch Diffusion im wesentlichen mit dem Kammerinhalt vermischt haben, d. h. man

der Wahrscheinlichkeit durch Ersatz von τ''_D durch das größere τ''_K noch verbessert wird. Es folgt daraus, daß unser hervorgehobenes Molekül, nachdem es sich τ''_K Sekunden in einer Kammer aufgehalten hat, diese mit ebenso großer Wahrscheinlichkeit nach der einen wie nach der anderen Nachbarkammer wieder verläßt. Das ist alles, was man über die Fortsetzungsrichtung der Reise des Teilchens durch das gesamte Kammernsystem aussagen kann; es genügt aber andererseits vollkommen, um einzusehen, daß die Reise durch Z Kammern nicht etwa $Z \cdot \tau''_K$ sec dauert. Es ist vielmehr so, daß, weil das Molekül nach einer mittleren Aufenthaltsdauer τ''_K Sekunden ebenso gut in die frühere Kammer zurückgeführt wie in die neue Kammer hinübergeführt werden kann, nach einem bekannten Gesetz der Statistik insgesamt Z^2 Schritte zu je τ''_D bzw. τ''_K Sekunden erforderlich sind, damit das Teilchen durch Diffusion und darüber gelagerte (rasch erfolgende) Strömung durch die Rohrverbindungen im Mittel einmal von der ersten zur letzten von Z Kammern gelangt. Hieraus folgt die für die Einstellung des stationären Endzustandes in einer aus Z Kammern bestehenden Apparatur erforderliche Gesamtzeit $\tau_{\min}$, wenn wir $\tau''_K = \tau''_D$ setzen, d. h. wenn wir die Strömungsgeschwindigkeit so groß wählen, daß der maximal mögliche Effekt gerade noch einigermaßen erreicht wird:

$$\tau_{\min} = Z^2 \tau''_D = Z^2 \frac{(r_a - r_i)^2}{2D}. \tag{22}$$

Im zweiten Teil dieser Gleichung ist noch die für die vorbesprochene Form der Kammern gültige Beziehung (18) eingesetzt worden.

Die Zeit $\tau_{\min}$ ist übrigens, wie man an Hand von (13) feststellt, gleich der Zeit, welche ein Gasmolekül benötigen würde, um die von den Z Zellen dargebotene Diffusionsstrecke von der Länge $Z \cdot (r_a - r_i)$ durch Diffusion zurückzulegen.

Wenn wir $\tau''_K \gg \tau''_D$ setzen, werden wir den Maximaleffekt vollständig erreichen, haben aber dafür mit einer längeren Versuchsdauer τ zu rechnen, nämlich mit

$$\tau = Z^2 \tau''_K = \tau_{\min} \cdot \frac{\tau''_K}{\tau''_D} \gg \tau_{\min}. \tag{22a}$$

---

würde dann beim Entnehmen gleicher Gasmengen bei r_i und r_a gleiche Anteile, vom Inhalt der Seifenblase herrührend, mit entnehmen. Entsprechendes, nur in modifizierter, auf ein Einzelmolekül bezogener Ausdrucksweise gilt für obige Betrachtungen, bei welchen im übrigen unter Wahrscheinlichkeit wegen der Druckverteilung in der Zentrifuge hier selbstverständlich eine relative Wahrscheinlichkeit zu verstehen ist.

Wir haben somit das wesentliche Ergebnis erhalten, daß die Trenndauer τ proportional mit dem Quadrat der Anzahl der Kammern ansteigt, im Gegensatz zum Trennungsgrad $(\gamma_i)_Z/(\gamma_a)_1$, der nach Gleichung (21) nur linear mit der Anzahl der Kammern vergrößert wird.

Mit dem früher (S. 223) betrachteten Zahlenbeispiel $r_i = 3$, $r_a = 10$ würden wir also für Luft von Atmosphärendruck, für welche $D \approx 0{\cdot}2$ ist, nach (22), wenn wir beispielsweise zehn Kammern wählen, mit einer Einstellzeit von $\tau_{\min} \approx 100 \cdot 49/0{\cdot}4 \approx 12000$ sec $\approx 3{\cdot}4$ Stunden rechnen. Falls der Rauminhalt einer Kammer gleich 1 l ist, so setzen sich in der genannten Zeit insgesamt 10 l Luft ins Gleichgewicht, und wir werden sagen können, daß $10/3{\cdot}4 = 3$ l/Stunde ungefähr die Luftmenge darstellt, die man in der Zentrifuge stündlich verarbeiten, d. h. in zwei Anteile zerlegen kann. Gemäß (6) und (7) wäre dabei für dieses Beispiel $2\delta \approx 3 \cdot 10^{-2}$, und daraus folgt unter Berücksichtigung der Kammernzahl $Z = 10$ gemäß (21), daß das Mischungsverhältnis $N_2 : O_2$ der bei der Trennung entstehenden Anteile um den Faktor $e^{-0{\cdot}03 \cdot 10} \approx 0{\cdot}74$ verschieden ist.

6. Verwertung der Größe τ zur Beurteilung der Mengenleistung verschiedener Zentrifugenmodelle (Einfluß der Dimensionierung).

Bei Gelegenheit des soeben behandelten Beispiels wurde bereits gesagt, daß man die Leistungsfähigkeit einer Zentrifuge hinsichtlich der Gasmenge $\dot{V}$, welche pro Zeiteinheit verarbeitet werden kann, messen kann durch Angabe der Größe

$$\dot{V} = \frac{Z V_K}{\tau} = \frac{V}{\tau}. \tag{23}$$

V ist dabei der gesamte Rauminhalt der Kammern. Von diesem Gesamtinhalt des Zentrifugenhohlraumes interessieren natürlich die sich in den mittleren Kammern ansammelnden Fraktionen nicht; interessant sind nur die Fraktionen, die wir an den Enden des Systems vorfinden. Um nur sie zu erhalten, wird man entweder

a) die beiden Endkammern stark vergrößern oder — was sich bei leicht kondensierbaren Substanzen in der Zentrifuge besonders leicht realisieren läßt — die Substanz dort in verdichtetem Zustand vorrätig halten, oder aber

b) kontinuierlich arbeiten, indem man andauernd frisches Gasgemisch an einer geeigneten Stelle zuführt und gleichzeitig an den Enden die stärkst verschiedenen Fraktionen entnimmt.

a) Wir nehmen an, daß wir den Endkammern ein Volumen $n \cdot V$ erteilt haben, wo n eine große Zahl sei und V das von den Zwischenkammern zusammen eingenommene Volumen. In diesem Falle bekommen wir offenbar praktisch genommen keine Zwischenfraktionen. Die Zeit bis zur Einstellung des stationären Endzustandes ist aber jetzt größer als τ, und zwar, wie man leicht übersieht, gleich $n\tau$. Die Verhältnisse sind nämlich jetzt ganz analog denen, die auftreten, wenn Konzentrationsunterschiede zwischen zwei gleich großen Behältern, die Gasgemisch von örtlich gleicher, aber von Behälter zu Behälter verschiedener Zusammensetzung enthalten, sich durch eine die Behälter verbindende Röhre hindurch durch Diffusion ausgleichen sollen. Die Zeit, die ein solcher Vorgang beansprucht, ist proportional dem Behältervolumen. Wenn $\dot{V}$ das Volumen ist, welches durchschnittlich pro Zeiteinheit durch die Röhre hindurch zum Diffusionsausgleich gebracht wird, so sieht man, daß tatsächlich zum Diffusionsausgleich des Volumens nV die Zeit $\frac{nV}{\dot{V}} = \frac{nV}{V}\tau = n\tau$ notwendig ist.

b) Auch bei kontinuierlichem Betrieb ist die Mengenleistung einer Zentrifuge durch (23) angegeben. Das erkennt man daran, daß bei solcher Arbeitsweise der Gesamtinhalt V der Kammern nach der Zeit $\tau_{\min}$ gerade einmal ausgespült wird, indem nämlich

$$\dot{V}\tau_{\min} = V$$

ist. Dieses ist, wie man durch Vergleich von (23) mit (19) feststellt, das Analogon zu der für eine Einzelkammer gültigen Beziehung

$$\dot{v}\tau_D'' = V_K$$

zwischen der für annähernd vollständige Einstellung des Diffusionsgleichgewichts höchstzulässigen Strömungsgeschwindigkeit $\dot{v}$ und der Einstellzeit τ_D'' dieses Gleichgewichts[1]). Beiden Fällen liegt mit übereinstimmender Annäherung die Voraussetzung zugrunde, daß die Erneuerung der der Gleichgewichtseinstellung unterworfenen Gas-

---

[1]) Im übrigen bemerken wir, wegen $V = Z \cdot V_K$ und $\tau_{\min} = Z^2 \tau_D''$ (Gleichung (22)), daß

$$\dot{V} = \frac{V}{\tau_{\min}} = \frac{ZV_K}{\tau_D'' \cdot Z^2} = \frac{ZV_K}{Z^2 \cdot V_K} \cdot \dot{v} = \frac{\dot{v}}{Z}$$

ist. Es ist also die Geschwindigkeit $\dot{V}$, mit der aus der Gesamtapparatur das der ungefähren Trennleistung des Aggregats entsprechende Gemisch entnommen werden kann, um den Faktor Z (Anzahl der Zellen) kleiner als die Geschwindigkeit $\dot{v}$, mit der das Gemisch während des Betriebes der Apparatur durch die Einzelkammer strömen soll.

menge durch neues Gemisch erst nach Ablauf der für die annähernde Einstellung erforderlichen Zeit erfolgen soll.

Man sieht übrigens auf Grund von (22) und (22a), daß ein Ersatz des τ''_D durch ein größeres τ''_K in gleicher Weise $\dot{v}$ und $\dot{V}$ um einen gewissen Sicherheitsfaktor (z. B. $^1/_3$ oder $^1/_5$) verkleinert. Seine Anwendung bietet einesteils Gewähr dafür, daß die berechneten Entmischungsgrade vollständiger als nur annähernd erreicht werden, hat aber andernteils den Nachteil, daß die in der Zeiteinheit umsetzbare Gasmenge um den ganzen Faktor τ''_K/τ''_D vermindert wird.

c) Es ist noch von Interesse, den Einfluß des Radienverhältnisses

$$\frac{r_i}{r_a} = q \quad (0 \leqq q < 1) \tag{24}$$

bei den in Abb. 1 bis 5 dargestellten Kammernformen auf die Güte der Trennung und die Dauer des Trennvorganges zu untersuchen. Wir nehmen uns zu diesem Zwecke vor, an irgend einem Gasgemisch einen vorgegebenen, nach (21) durch

$$\Delta = 2\,\delta Z$$

festgelegten Gesamttrennungseffekt Δ herbeizuführen, und fragen nach dem für die Mengenleistung $\dot{V}$ günstigsten Radienverhältnis q. Es sei dabei noch angenommen, daß mit der Umlaufzahl ν bis an die obere Grenze gegangen wird, welche durch die Festigkeit des Materials gegeben ist, aus welchem die Außenwand der Zentrifuge hergestellt ist (Gleichung (60)). Durch letztere Bedingung ist für $\nu^2 r_a^2$ ein fester Wert vorgeschrieben, und wir erhalten unter Benutzung der Beziehungen (7a) und (24) für die Güte der Trennung:

$$\Delta = 2\,\delta Z = \frac{2\pi^2(M_1 - M_2)}{RT}\,\nu^2(r_a^2 - r_i^2)Z = 2\pi^2\,\frac{(M_1 - M_2)}{RT}\,\nu^2 r_a^2(1 - q^2)Z.$$

Hieraus folgt aber, daß zur Erreichung eines fest vorgegebenen Wertes von Δ der Ausdruck

$$(1 - q^2)\,Z = \text{const} \tag{25}$$

einen festen Wert erhalten muß.

Berücksichtigen wir dieses und setzen wir in (23) die Werte von V_K und τ aus (19) und (22) ein, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \dot{V} &= \frac{Z(r_a^2 - r_i^2)}{Z^2(r_a - r_i)^2}\cdot 2\pi Dh = \frac{1 - q^2}{Z(1 - q)^2}\cdot 2\pi Dh \\ &= \frac{2\pi Dh}{\text{const}}\,\frac{(1 - q^2)^2}{(1 - q)^2} = \frac{2\pi Dh}{\text{const}}\cdot(1 + q)^2. \end{aligned}\right| \tag{26}$$

Aus (26) ist zu ersehen, daß die Mengenleistung durch Vergrößerung des Verhältnisses q von 0 gegen 1, d. h., wenn r_i nahezu

gleich r_a gemacht und h konstant gehalten wird, auf das Vierfache erhöht werden kann, daß dieser Vorteil aber, wie man durch Vergleich mit (25) feststellt, nur erkauft werden kann durch eine Erhöhung der Anzahl der Kammern von Z gegen ∞. Dieser Fall hat natürlich wenig Interesse, da mit Z auch die Länge hZ der Gesamtvorrichtung praktisch unbrauchbare Dimensionen annehmen würde.

Von praktischem Interesse ist indessen der Fall, daß die Gesamtlänge

$$h \cdot Z = H$$

fest gegeben ist (Abb. 2). Die Höhe der Einzelzelle h in Gleichung (26) ist in diesem Falle keine Konstante mehr, sondern gleich H/Z, wobei Z gemäß (25) von q abhängt. Indem wir diesen Wert von h in (26) einsetzen, finden wir:

$$(\dot{V})_H = \frac{1-q^2}{Z^2(1-q)^2}\, 2\pi DH = \frac{2\pi DH}{(\mathrm{const})^2} \cdot \frac{(1-q^2)^3}{(1-q)^2} = \frac{2\pi DH}{(\mathrm{const})^2}\,(1+q)^3\,(1-q). \quad (26\text{a})$$

Dieser Ausdruck wird nun nicht für $q=1$, sondern, wie man sich durch Differenzieren nach q überzeugt, für

$$q = 1/2$$

ein Maximum. Sehr groß ist der Gewinn allerdings nicht, der mit einer Veränderung von $q=0$ auf $q=1/2$ verknüpft ist, indem nämlich dadurch $\dot{V}$ nur um den Faktor 27/16 vergrößert wird. Diesem kleinen Vorteil steht, wie man aus (25) erkennt, die Notwendigkeit gegenüber, die Zahl Z der Kammern, in welche der Zentrifugenhohlraum (von Gesamtlänge H) zu unterteilen ist, um einen Faktor 4/3 (gegenüber dem Falle $q=0$) zu erhöhen. Im Gegensatz zu dem Fall (26) sinkt indessen die Leistung $(\dot{V})_H$ auf Null ab, wenn sich jetzt das Verhältnis q dem Wert Eins nähert, wie aus (26a) leicht zu ersehen ist.

Wir können daher zusammenfassend sagen, daß es sich hinsichtlich der Gesamtleistungsfähigkeit eines Zentrifugenmodells vom Typus Abb. 1 bis 5 eher vorteilhaft als nachteilig auswirkt, wenn auf die der Drehachse zugekehrten (zylindrischen) Kammernbegrenzungen, die an sich fehlen könnten, nicht verzichtet wird und sie etwa an einer Stelle $r_i = r_a/2$ angebracht werden. Das Ergebnis ist deshalb nicht selbstverständlich, weil man ja nicht ohne weiteres vorhersehen konnte, daß sich die damit verknüpfte Verminderung der Trennwirkung der Einzelkammer ohne sonstige nachteilige Wirkungen durch eine kleine Vermehrung der Unterteilung des Gesamtraumes wieder ausgleichen läßt.

III. Vervielfältigung des Trennungseffektes ohne Unterteilung des rotierenden Hohlraumes in Kammern.

Es ist interessant und wesentlich, daß die im Abschnitt II beschriebene Vervielfältigung des Trennungseffektes im Schwerefeld auch erreicht werden kann ohne Unterteilung des rotierenden Hohlraumes in einzelne Kammern, wenn dem Hohlraum eine geeignete langgestreckte Gestalt gegeben wird und wenn diese Kammer und ihr Inhalt in geeigneter Weise in Umlauf versetzt werden.

1. Der Übergang von dem Fall mit auf den Fall ohne Unterteilung.

Wir greifen, um das Wesentliche qualitativ zu erläutern, nochmals auf die Abb. 2 zurück, in welcher die die Vervielfältigung bewirkenden Gasströmungen durch Pfeile angedeutet sind. Wenn wir diese Pfeile in ihrer Gesamtheit betrachten, so erkennen wir, daß die hervorgebrachte Strömung in großen Zügen so geartet ist, daß durch alle Kammern hindurch in der Nähe der Drehachse eine Strömung von unten nach oben, am Rande eine ebensolche von oben nach unten erfolgt und daß also insgesamt eine Zirkulation etwa entlang der an der Stelle $r=r_0$ gedachten Zylinderfläche mit Umkehrung der Strömungsrichtung in den Endkammern I und V zustande kommt. Es versteht sich, daß eine derartige Zirkulation im Grunde um so besser hervorgebracht werden kann, je größer die Öffnungen in den Kammerwänden gewählt werden, und man erkennt, daß es unter Umständen zweckmäßig sein kann, die Kammerwände sogar ganz fortzulassen, um der soeben charakterisierten Strömung möglichst geringen Widerstand entgegenzustellen. Es sollte daher in der Tat möglich sein, die früher beschriebene Vervielfältigung auch in einer einzigen Kammer hervorzubringen. Hierzu muß zweierlei gelingen: 1. muß die geforderte Zirkulation des Gases auch unter diesen Umständen veranlaßt werden, und 2. ist diese so zu bemessen, daß die beiden im vorigen als wesentlich erkannten Merkmale des Vervielfältigungsprinzips — ungestörte Diffusion in radialer Richtung, ausreichende Vermeidung der Diffusion in der Richtung der Drehachse — im wesentlichen erhalten bleiben.

2. Über die Möglichkeiten der Erzeugung der Gaszirkulation.

Es zeigt sich, daß die geforderte Gaszirkulation auch in einer einzigen großen Trennkammer tatsächlich hervorgebracht werden kann, und zwar am einfachsten wiederum unter Heranziehung des Thermosiphonprinzips. Dieses hat ja bereits bei der Betrachtung eines Systems von Einzelkammern gute Dienste geleistet. Obgleich

die Frage nach der Hervorbringung und Beschreibung der Zirkulation gegenüber der Frage nach einer quantitativen Beschreibung der eigentlichen Diffusionsprozesse das weniger wichtige Problem ist, soll doch einiges Grundsätzliche auch über die Erzeugung des erforderlichen Gasumlaufes gesagt werden.

a) Zylindrische Anordnung. In Abb. 6 ist eine Kammer, die aus dem Kammernsystem in Abb. 2 durch Weglassung der Zwischenwände hervorgeht, schematisch (und in etwas veränderter Dimensionierung) dargestellt. Wiederum ist nur ein in der Drehachse liegender Schnitt durch einen sektorartigen Ausschnitt aus dem aus zwei konzentrischen Zylindern gebildeten Hohlraum gezeichnet. Die beiden Endkammern sind — allerdings mit gegenüber früher geänderter Bestimmung — beibehalten worden. Sieht man von ihnen zunächst ab, so ist damit ein langgestreckter Schacht von der Länge L und der Breite $(r_a - r_i)$ gegeben, der, wenn man zum vollen Umfang ergänzt, eine „Tiefe" von der Größe des mittleren Umfanges $2\,\pi r_m$ besitzt.

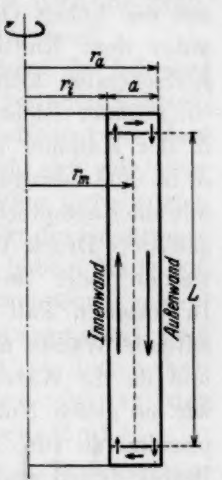


Abb. 6. Gasumlauf in einer langgestreckten Kammer ohne Unterteilung in Einzelkammern (stark schematisiert).

Um nun die durch Pfeile angedeutete Strömung zu beiden Seiten der Mittellinie bei r_m zu erhalten, braucht man, wie wir sogleich zeigen werden, im Grunde genommen nichts weiter zu tun, als den beiden kleinen Endkammern die gleiche Aufgabe zu erteilen wie den Rohrabschnitten k und w in dem Kalt- und Warmbad K und W in der Abb. 5. D. h. also: Man wird die Innenwände der beiden Endkammern in guten Wärmekontakt mit dem in ihnen befindlichen Gas bringen und wird zugleich die Wände der in der Abb. 6 unteren Endkammer gegenüber denen der oberen Endkammer auf einer etwas erhöhten Temperatur halten. Zweifellos durchströmt das Gas dann die in den Wänden angebrachten Öffnungen in der durch Pfeile angegebenen Richtung. Es verbleibt aber noch zu überlegen, ob sich die so hervorgebrachte Bewegung durch die ganze Schachtlänge fortsetzt, oder ob sie etwa, dem geringeren Reibungswiderstand folgend, schon früher umkehrt. Da ist es nun wesentlich, daß eine vorzeitige Rückkehr des Gasstromes unter den in einer schnell umlaufenden Zentrifuge herrschenden Verhält-

nissen im allgemeinen nicht zu erwarten ist, und zwar deshalb, weil die Schichtung eines Gases in einem starken Schwerefeld infolge des mit dem Radius dann stark zunehmenden Druckes stabil ist, sofern nur störende Temperaturdifferenzen vermieden werden.

Anschaulich kann man sich die Verhältnisse an Abb. 6 beispielsweise dadurch klarmachen, daß man nach den Vorgängen fragt, die zu erwarten wären, falls sich ein Volumenelement des Gases, das aus der linken Öffnung der unteren Endkammer ausgeströmt ist, unter dem Einfluß des in der Nähe der betrachteten Öffnung herrschenden kleinen Überdruckes in der Abbildung nach rechts (in radialer Richtung) anstatt nach oben bewegte: Da der Druck in der Kammer mit dem Radius r stark ansteigt (Gleichung (4)), so ist eine Bewegung des Volumenelements in Richtung wachsender r mit einer entsprechenden Kompression desselben verknüpft. Die dabei geleistete Druck-Volumen-Arbeit muß entweder als Wärme abgeführt werden, oder sie bewirkt, daß sich das Masseelement erwärmt. In unserem Fall tritt zweifellos das letztere ein, da gut wärmeleitende Wände mit dem Masseelement nicht in Berührung stehen und da die Wärmeleitfähigkeit des Gases selbst gering ist. Setzen wir sie gleich Null, so haben wir es mit einer adiabatischen Kompression zu tun. Jede Verrückung unseres Masseelements um den Betrag dr hat also eine Temperaturerhöhung um den Betrag dT und somit eine Dichteverminderung und weiterhin einen Auftrieb zur Folge, der erst dann wieder Null wird, wenn das Masseelement an seinen ursprünglichen Ort r zurückgeführt ist. Es geht daraus hervor, daß einer Verrückung des Masseelements von der Stelle r nach $r \pm dr$ tatsächlich Widerstände durch adiabatische Erwärmung bzw. Abkühlung entgegengesetzt werden. In Formeln ausgedrückt haben wir für eine adiabatische Kompression vom Druck p auf den Druck $p + dp$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}\left(\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\right); \quad \varkappa = \frac{C_p}{C_v}.$$

(C_p und C_v = Molwärme des Gases bei konstantem Druck bzw. Volumen.) Andererseits folgt aus Gleichung (4) sowie ihrer Ableitung

$$dp = p_a \cdot e^{-\frac{2\pi^2 \nu^2 m}{kT}(r_a^2 - r^2)} \cdot \frac{4\pi^2 \nu^2 m}{kT} r\,dr = p \cdot \frac{4\pi^2 \nu^2 m}{kT} r\,dr.$$

Für den bei einer Verrückung dr auftretenden Temperaturanstieg dT erhalten wir daher:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{T}{p}\frac{dp}{dr}\left(\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\right) = \frac{4\pi^2 m r}{k}\nu^2\left(\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\right). \tag{27}$$

Wir entnehmen dieser Beziehung, daß wir für $\nu = 0$ keine Stabilisierung zu erwarten haben. Es entspricht dieses der Tatsache, daß das Gas, welches den Endkammern des Schachtes Abb. 6 entströmt, bei fehlendem Schwerefeld durchaus nicht so weiterströmt, wie es durch große Pfeile angedeutet ist, sondern daß es, indem es dem geringeren Reibungswiderstand folgt, bald umkehrt und zu den Endkammern zurückströmt. Im Falle $\nu = 0$ wären also einzig die Reibungskräfte (bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten auch noch die Trägheitskräfte) für das entstehende Strömungsbild maßgebend.

Es ist nun wesentlich, daß der Reibungswiderstand, der bei einer Strömung entlang den Schachtwänden auftritt, von der Umlaufzahl ν gänzlich unabhängig ist, da der Reibungskoeffizient der Gase nicht vom Druck abhängt. Der Widerstand jedoch, der sich einer Änderung des Abstandes r eines durch die Strömung fortbewegten Volumenelements und damit einer vorzeitigen Umkehr des Gasstromes entgegenstellt, ist, wie man aus (27) entnimmt, in hohem Maße von der Umlaufzahl ν abhängig. Er steigt nämlich proportional mit ν^2 an. Daraus dürfen wir schließen, daß, vorausgesetzt, daß der Schacht nicht extrem lang und schmal ist, bei hohen Umlaufzahlen in der Tat im wesentlichen das in der Abb. 6 dargestellte Strömungsbild zustandekommt.

Diese Aussage ist übrigens auch dann noch richtig, wenn die Wärmeleitfähigkeit des Gases nicht, wie bisher angenommen, gleich Null, sondern von endlicher Größe ist. In diesem Falle haben wir es dann bei einer Verrückung eines Masseelements des Gases um dr nicht mehr mit einer streng adiabatischen, sondern mit einer sogenannten polytropen Zustandsänderung zu tun. In solchen Fällen kann man bekanntlich an Stelle des Verhältnisses k der Molwärmen eine andere Konstante setzen, deren Wert zwischen C_p/C_v und 1 liegt. Man erkennt, daß dadurch die Gültigkeit der vorstehenden Betrachtung in qualitativer Hinsicht nicht beeinflußt wird.

Für den vorliegenden Zweck können wir es bei dieser qualitativen Beschreibung der Wirkungsweise der Versuchsanordnung Abb. 6 bewenden lassen. Es verlohnt sich jedoch, die Betrachtung in anderer Richtung noch etwas zu erweitern, weil man dadurch auf eine neue, etwas modifizierte Versuchsanordnung geführt wird. Wir fragen zu diesem Zwecke genauer nach den Aufgaben, die den beiden Endkammern in Abb. 6 im einzelnen zufallen. Man übersieht sofort, daß die eine Aufgabe darin besteht, die Kompressions- bzw. Dilatationswärme, die bei der Radialbewegung des Gases in den Endkammern auftritt, dauernd zu- bzw. abzuführen. Als zweites muß die Energie,

die zur Überwindung der Reibungswiderstände erforderlich ist, aufgebracht werden und drittens wäre noch die Aufbringung der Energie zu nennen, die durch Wärmeleitung in der Weise verlorengeht, daß ein gewisser Bruchteil des Gases innerhalb des Schachtes vorzeitig umkehrt.

b) Koaxiale Konusse. Es ist nun interessant, daß der erstgenannte Energiebetrag nach außen hin überhaupt nicht in Erscheinung tritt, wenn nur für guten thermischen Kontakt zwischen den beiden Endkammern oder zwischen diesen und der Umgebung gesorgt wird. Damit würde aber natürlich auch der Temperaturunterschied verschwinden, und die für Überwindung der Reibung erforderliche Energie könnte dann nicht mehr auf dem Wege über die Endkammern übertragen werden. Der Antrieb der Gasbewegung müßte dann beispielsweise durch mechanische Mittel erfolgen. Es zeigt sich aber, daß auch in diesem Falle wiederum ein thermischer Antrieb der einfachste ist. Er ist nämlich in besonders bequemer Weise dadurch zu realisieren, daß man die Schachtwände nicht wie in Abb. 6 genau parallel zur Drehachse anordnet, sondern etwas gegen diese neigt und zugleich die Innenwand auf etwas höherer Temperatur als die Außenwand hält. Praktisch würde das aber darauf hinauslaufen, daß man anstatt zweier Zylinder zwei koaxial angeordnete Konusse hat, deren innerer bei relativ höherer Temperatur zu halten wäre[1]). Man erkennt, daß auf diese Weise wiederum nach dem Thermokonvektionsprinzip ein Antrieb zustandekommt, der das Gas so in Bewegung setzt, wie es durch die großen Pfeile in Abb. 6 angedeutet ist. Da jetzt der Antrieb des Gases auf die gesamte Schachtlänge gleichmäßig verteilt ist, ist die teilweise vorzeitige Umkehr des Gases nicht mehr zu befürchten. Desgleichen stört auch die damit eingeführte Temperaturdifferenz keineswegs, weil ja das Gefälle nur in der positiven radialen Richtung auftritt und somit die eingangs besprochene Stabilität der Schichtung infolge des mit dem Radius stark zunehmenden Druckes eher noch erhöht wird.

c) Es versteht sich, daß für die praktische Ausführung der im vorigen genannten thermischen Antriebsvorrichtungen im einzelnen ein großer Spielraum gegeben ist. So ist es ohne Zweifel auch zulässig, daß die Ausbildung von End- oder Umsteuerungskammern, wie sie in Abb. 6 gezeichnet sind, unterbleibt und daß statt dessen Stirnflächen, welche die geforderten thermischen Eigenschaften besitzen, an dem zylindrischen Hohlraum angebracht werden. Auch sind außer den beiden genannten

[1]) Vergleiche hierzu Abb. 13 und die quantitative Aussage (78) S. 294.

noch andere Antriebsmöglichkeiten durchaus denkbar. So sollte es beispielsweise möglich sein, die geforderte Zirkulation bei der Zylinderanordnung auch dadurch zu erreichen, daß man ein Temperaturgefälle anstatt wie bei der Konusanordnung zwischen Innen- und Außenbegrenzung zwischen dem einen und dem anderen Ende des Trennraumes aufrechterhält. Ein solches Gefälle, welches über die ganze Schachtlänge konstant sein müßte, könnte beispielsweise in der Weise realisiert werden, daß der einen Stirnfläche dauernd Wärme zugeführt, der anderen dauernd Wärme entzogen wird. Das besagte Gefälle stellt sich dann von selbst in der richtigen Weise ein; es muß nur dafür gesorgt sein, daß bei dem Wärmetransport entlang den Zylinderwänden, die an allen Stellen gleiche Dicke und Wärmeleiteigenschaften besitzen müßten, keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

Da die weitere Diskussion über diesen Gegenstand in dem vorliegenden Rahmen zu weit führen würde, mögen die Überlegungen an dieser Stelle abgebrochen werden mit dem Hinweis, daß die zuletzt kurz erwähnten beiden Prinzipien des Gasantriebes — konische Ausführung der auf verschiedenen Temperaturen gehaltenen koaxialen Kammerbegrenzungen bzw. Temperaturgefälle längs der Drehachse bei genau zylindrischer Ausbildung der Kammerbegrenzungen — fast wörtlich auch auf den Fall der Unterteilung des Gesamthohlraumes in viele Einzelkammern übertragen werden kann.

3. Die quantitative Deutung der Trennwirkung einer langgestreckten Kammer.

Der Ausgangspunkt der vorigen Betrachtungen war die Ähnlichkeit der Gasbewegungen, welche in einer aus vielen und in einer aus einer einzigen Kammer bestehenden Trennvorrichtung bei Verwirklichung des Vervielfältigungsprinzips vorhanden sein müssen. Nachdem dieses Prinzip auch für den Fall einer Einzelkammer qualitativ erläutert und als realisierbar erkannt worden ist, werden wir im folgenden die quantitativen Voraussetzungen besprechen, unter welchen in dem letzteren Falle eine Gastrennung herbeigeführt werden kann.

a) Es sei vorweggenommen, daß sich die entsprechenden Überlegungen in besonders einfacher und anschaulicher Weise durchführen lassen, wenn man zur Beschreibung der Vorgänge zwei Größen τ_D und τ_K einführt, die mit den Namen Diffusionszeit und Konvektionszeit belegt seien. Unter der Diffusionszeit τ_D verstehen wir die Zeit, die ein Gasmolekül im Mittel braucht, um durch Diffusion einmal den Weg a (vgl. Abb. 6) von der der Drehachse zugekehrten Wand nach der äußeren Wand des Schachtes zurückzulegen. Die Konvektionszeit τ_K sei andererseits die Zeit, die ein Gasmolekül, das sich in dem nach oben oder unten fließenden Gasstrome befindet, im Mittel braucht, um einen Weg von der Größe a durch Konvektion (in Richtung der Längsachse des Schachtes) zurückzulegen. Mit Hilfe

der so definierten Größen wird die Bedingung dafür, daß der Versuch unter optimalen Verhältnissen stattfindet, besonders einfach sein. Sie wird nämlich in der Forderung bestehen, daß τ_D gleich τ_K gemacht wird.

Den Beweis für diese Behauptung erbringen wir nachstehend an Hand von Abb. 7 (S. 251), in welcher der Hohlraum einer Zentrifuge in einfacher Darstellung nochmals gezeichnet ist. Der zylindrische Hohlraum (im folgenden Trennschacht genannt) hat rechteckigen Querschnitt und besitzt in der x-Richtung, in welcher das Schwerefeld wirkt, die Breite a, senkrecht dazu die Tiefe $b = 2\pi r_m$ und in der z-Richtung die Längsausdehnung L cm. Wir nehmen an, daß das Gasgemisch durch Mittel, wie wir sie z. B. im vorigen Abschnitt beschrieben haben, zu beiden Seiten der gestrichelt eingezeichneten Mittelebene in entgegengesetzt gerichtete Bewegung versetzt wird. Dabei soll die Translationsgeschwindigkeit gleich u (bzw. $-u$) sein. Es versteht sich, daß u in Wirklichkeit mit der Stelle x des Schachtes variiert. Wie angedeutet, werden wir jedoch zur Vereinfachung mit einer (mittleren) Konvektionsgeschwindigkeit u rechnen, die in den beiden Schachthälften gleichen Betrag, aber entgegengesetzte Richtung besitzt (vgl. Abb. 7).

b) Wir betrachten zunächst ein im Raume festgehaltenes Volumenelement $dv = dy \cdot dz \cdot a/2$. Seine linke Begrenzungsfläche falle mit der inneren, d. h. in Abb. 7 linken Begrenzung des schachtförmigen Hohlraumes zusammen. Wir fragen nach den durch die freien Begrenzungsflächen des Volumenelementes infolge Konvektion bzw. Diffusion pro Sekunde hindurchtretende Anzahl von Molekülen der ersten Sorte (Index 1). Diese sollen gemäß den (S. 223) getroffenen Festsetzungen der zweiten Molekülsorte in kleiner Menge im Verhältnis c_1/c_2 beigemischt sein. Wie im I. Kapitel messen wir die Konzentration an Molekülen der Sorte 1 wiederum durch den Molenbruch γ, der nach (8) mit der tatsächlichen Konzentration c_1 (Moleküle oder Mole der Sorte 1 pro Kubikzentimeter) verknüpft ist durch

$$c_1 = (c_1 + c_2)\gamma = c\gamma.$$

Wenn wir durch Rotierenlassen der Zentrifuge das Schwerefeld in dem Hohlraum erzeugen und den Gleichgewichtszustand abwarten, dabei aber Konzentrationsänderungen durch die Konvektion u und durch Diffusion in der z-Richtung zunächst ausschließen, können wir bei Benutzung der in (7a), (8) und (9) eingeführten Näherungen und

Abkürzungen als Konzentrationsdifferenz zwischen einander entsprechenden Punkten r_i und r_a des Schachtes erwarten:

$$\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}} = \gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}(1-2\,\delta) \quad \text{oder} \quad \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} = -\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} \cdot 2\,\delta. \qquad (28)$$

Beim tatsächlichen Versuch, bei welchem sich der Molekülverteilung in Richtung $r_i - r_a$ die Konvektion u und die Diffusion in der z-Richtung überlagert, werden die durch $\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}$ und $\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}$ gekennzeichneten, dem Verteilungsgleichgewicht entsprechenden Konzentrationen nicht erreicht. An ihre Stelle treten dann die wirklichen, von der Zeit und von z abhängigen Konzentrationen γ_i und γ_a. Der Unterschied zwischen $(\gamma_a - \gamma_i)$ und $(\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}})$ wird für die an der Stelle z in radialer Richtung erfolgende Diffusion maßgebend sein.

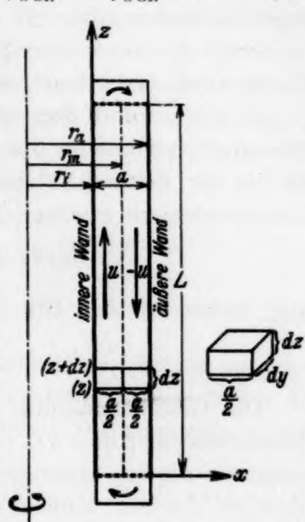


Abb. 7. Zur Berechnung des Multiplikationseffektes.

Wenn wir dies festhalten, erkennen wir, daß sich in dem betrachteten Volumenelement $dy \cdot dz \cdot a/2$ die Zahl n_1 der Teilchen der ersten Sorte auf Grund von drei verschiedenen Vorgängen ändert: 1. Zu- und Wegführung von Molekülen durch Konvektion in der z-Richtung. 2. Zu- und Wegführung von Molekülen durch Diffusion in der z-Richtung. 3. Zu- oder Wegführung in der x-Richtung durch Diffusion im Schwerefeld.

Der durch Konvektion pro Sekunde gelieferte Beitrag zur Änderung der Teilchenzahl läßt sich sofort angeben zu

$$\frac{a}{2} \cdot dy \cdot \gamma_i \cdot c \cdot u - \frac{a}{2} \cdot dy \left(\gamma_i + \frac{\partial \gamma_i}{\partial z}\,dz\right) c \cdot u. \qquad \text{(I)}$$

Dabei entspricht der erste Summand einer Zufuhr an der Stelle z des Volumenelementes, der zweite Summand einer Wegnahme an der Stelle $(z+dz)$.

Der Beitrag durch Diffusion in der z-Richtung ergibt sich unter Benutzung des bekannten Diffusionsgesetzes aus den in dieser Richtung wirksamen Konzentrationsgefällen $(\partial \gamma_i / \partial z)$ an der Stelle z und $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial z} + \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2}\,dz\right)$ an der Stelle $(z+dz)$ in einfacher Weise zu

$$-\frac{a}{2} \cdot dy \cdot D \cdot c \cdot \frac{\partial \gamma_i}{\partial z} + \frac{a}{2} \cdot dy \cdot D \cdot c \cdot \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial z} + \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2}\,dz\right), \qquad \text{(II)}$$

wobei D die Diffusionskonstante ist.

Der dritte Beitrag zur Änderung der Teilchenzahl schließlich kommt dadurch zustande, daß, wie erwähnt, die Konzentrationen (28) durch das Schwerefeld zwar angestrebt, im allgemeinen aber nicht erreicht werden. Das für die Diffusion in Richtung r maßgebende treibende Konzentrationsgefälle wird infolgedessen gleich sein dem Unterschied zwischen dem angestrebten Konzentrationsgefälle $(\gamma_{a\,\text{Gl.}} - \gamma_{i\,\text{Gl.}})/a$ und dem wirklichen Konzentrationsgefälle $(\gamma_a - \gamma_i)/a$. Wir erhalten somit für die gesuchte Anzahl der Moleküle erster Sorte, die in der Zeiteinheit durch die freie Begrenzung $dy \cdot dz$ in das Volumenelement eintreten,

$$-dy \cdot dz \cdot D \cdot c \cdot \frac{(\gamma_{a\,\text{Gl.}} - \gamma_{i\,\text{Gl.}}) - (\gamma_a - \gamma_i)}{a} \tag{III}$$

oder, indem wir den Bruch mit $a/2$ erweitern,

$$-\frac{a}{2} \cdot dy \cdot dz \cdot 2D \cdot c \cdot \frac{(\gamma_{a\,\text{Gl.}} - \gamma_{i\,\text{Gl.}}) - (\gamma_a - \gamma_i)}{a^2}. \tag{IV}$$

Die Gesamtänderung der Teilchenzahl dn_i/dt im betrachteten Volumenelement $dv = a/2 \cdot dy \cdot dz$ ergibt sich nun in einfacher Weise, wenn wir die im vorausgehenden einzeln angeschriebenen Beiträge addieren. Zugleich können wir noch an Stelle von (28) die wegen der Kleinheit des Trennungseffektes erlaubte Näherung

$$\gamma_{i\,\text{Gl.}} - \gamma_{a\,\text{Gl.}} = -\gamma_a \cdot 2\delta \tag{28a}$$

setzen und erhalten dann:

$$\frac{dn_i}{dt} = -uc\frac{\partial \gamma_i}{\partial z}\,dv + Dc\frac{\partial \gamma_i^2}{\partial z^2}\,dv + 2Dc\frac{\gamma_a(1-2\delta)-\gamma_i}{a^2}\,dv. \tag{29}$$

Durch eine der vorausgehenden in allen Stücken genau entsprechende Überlegung, die im einzelnen nicht durchgeführt zu werden braucht, findet man auch für das zweite in Abb. 7 gezeichnete Volumenelement, welches an die äußere Wand des Schachtes angrenzt, die zeitliche Änderung dn_a/dt der Zahl der Teilchen erster Sorte. Man findet

$$\frac{dn_a}{dt} = uc\frac{\partial \gamma_a}{\partial z}\,dv + Dc\frac{\partial^2 \gamma_a}{\partial z^2}\,dv - 2Dc\frac{\gamma_a(1-2\delta)-\gamma_i}{a^2}\,dv. \tag{30}$$

Zur Herleitung der Gleichungen (29) und (30) ist zu bemerken, daß bei großen Druckunterschieden zwischen dem Innen- und Außenteil der Kammer (Abb. 7), wie sie tatsächlich vorkommen, streng genommen die Druckabhängigkeit der Größen D, c und u mit zu berücksichtigen wären. Wir hätten dann in den ersten beiden Summanden rechts in (29) und (30) an D, c und u die Indices i bzw. a, im dritten Glied an D und c den Index m zur Kennzeichnung, daß es

sich um den Wert an der Stelle r_m handelt, anzufügen. Wir können diese Korrektur noch später nachholen und umgehen sie einstweilen, indem wir, ohne dadurch die Allgemeingültigkeit der Überlegungen wesentlich einzuschränken, relativ kleine Druckunterschiede voraussetzen.

Auf Grund der bereits mehrmals benutzten Beziehung (13), in welcher wir jetzt $x = a$ setzen, ersetzen wir noch a^2 durch die Zeit τ_D, die ein Molekül braucht, um durch Diffusion von der einen zur anderen Wand des Schachtes zu gelangen; damit erhalten wir aus (29) und (30) die Gleichungen

$$\frac{1}{dv} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -uc\frac{\partial \gamma_i}{\partial z} + Dc\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2} + c\frac{\gamma_a(1-2\delta) - \gamma_i}{\tau_D} \tag{29a}$$

und

$$\frac{1}{dv} \cdot \frac{dn_a}{dt} = uc\frac{\partial \gamma_a}{\partial z} + Dc\frac{\partial^2 \gamma_a}{\partial z^2} - c\frac{\gamma_a(1-2\delta) - \gamma_i}{\tau_D}. \tag{30a}$$

Wir haben damit in das für die Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes im Schwerefeld maßgebende Glied die bereits früher zur Charakterisierung der Einstelldauer benutzte Diffusionszeit τ_D eingeführt.

c) Wir betrachten jetzt den stationären Endzustand der Entmischung, der sich nach genügend langem Warten schließlich einstellt. Er ist charakterisiert durch die Bedingung

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 = \frac{dn_a}{dt}. \tag{31}$$

Auf Grund von (31) finden wir, indem wir die Gleichungen (29a) und (30a) einmal zueinander addieren, einmal voneinander subtrahieren, die mit (29a) und (30a) äquivalenten Differentialgleichungen

$$u \cdot \left(\frac{\partial \gamma_a}{\partial z} - \frac{\partial \gamma_i}{\partial z}\right) + D \cdot \left(\frac{\partial^2 \gamma_a}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2}\right) = 0. \tag{32}$$

und

$$u \cdot \left(\frac{\partial \gamma_a}{\partial z} + \frac{\partial \gamma_i}{\partial z}\right) + D \cdot \left(\frac{\partial^2 \gamma_a}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2}\right) - 2\frac{\gamma_a(1-2\delta) - \gamma_i}{\tau_D} = 0. \tag{33}$$

Diese Gleichungen, welche jetzt die Zeit t nicht mehr enthalten, lösen wir durch den Ansatz

$$\gamma_a + \gamma_i = A \cdot e^{-Bz}, \tag{34}$$

in welchem A und B noch zu bestimmende Konstante sind.

Die Bestimmung der Konstanten kann in der folgenden Weise geschehen. Man bildet zunächst nach (34) die erste und zweite Ableitung der Größe $(\gamma_a + \gamma_i)$ nach z. Darauf findet man, indem man dies in (32) einsetzt, die erste Ableitung von $(\gamma_a - \gamma_i)$ nach z und hieraus durch Integration $(\gamma_a - \gamma_i)$ selbst zu

$$\gamma_a - \gamma_i = \frac{D}{u} \cdot A \cdot B \cdot e^{-Bz} + \text{const.} \tag{35}$$

Aus (35) und (34) findet man weiterhin γ_a und γ_i einzeln und erhält dann durch Einsetzen der sich ergebenden Ausdrücke für γ_a, γ_i, $\left(\frac{\partial \gamma_a}{\partial z} + \frac{\partial \gamma_i}{\partial z}\right)$ und $\left(\frac{\partial^2 \gamma_a}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial z^2}\right)$ in (33):

$$-u A B e^{-Bz} + \frac{D^2}{u} A B^3 e^{-Bz} - \frac{2D}{u \tau_D} A B e^{-Bz} + \frac{2\delta}{\tau_D} A \left(1 + \frac{D}{u} B\right) e^{-Bz} - \frac{2}{\tau_D}(1-\delta)\,\text{const} = 0.$$

Diese Bedingung ist nur dann für alle Werte von z erfüllt, wenn

$$\text{const} = 0$$

gesetzt wird. Indem man dieses berücksichtigt und die Gleichung durch $(1/u) \cdot A D^2 e^{-Bz}$ dividiert, gelangt man zu einer Bestimmungsgleichung für B. Sie lautet

$$B^3 - B \cdot \left(\frac{u^2}{D^2} + \frac{2(1-\delta)}{D \tau_D}\right) + \frac{2\delta u}{D^2 \tau_D} = 0. \tag{36}$$

Die Koeffizienten dieser in B kubischen Gleichung sind wegen der Kleinheit von δ so geartet, daß (36) drei reelle Lösungen besitzt. Zwei von ihnen scheiden aus physikalischen Gründen aus, da durch sie die Nebenbedingung, wonach für $u = 0$ die Konzentrationen γ in (34) und (35) von z unabhängig werden müssen, nicht erfüllt wird. Die dritte Lösung lautet in trigonometrischer Schreibweise

$$B = -2 \cdot \sqrt[+]{\frac{u^2}{3D^2} + \frac{2(1-\delta)}{3D\tau_D}} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{3} \arcsin \frac{-\delta u}{D^2 \tau_D \sqrt[+]{\left(\frac{u^2}{3D^2} + \frac{2(1-\delta)}{3D\tau_D}\right)^3}}\right)$$

$$= -2 \cdot \sqrt{\frac{u^2}{3D^2} + \frac{2(1-\delta)}{3D\tau_D}} \sin\left(\frac{1}{3} \arcsin \frac{-\delta u}{D^2 \tau_D \sqrt{\left(\frac{u^2}{3D^2} + \frac{2(1-\delta)}{3D\tau_D}\right)^3}}\right).$$

Man überzeugt sich leicht, daß das Argument des arc sin, da δ, wie S. 223 gezeigt wurde, eine kleine Größe ist, als eine gegen Eins kleine Größe aufgefaßt werden darf, unabhängig davon, welche Werte die Größen u, D und τ_D annehmen. Wir können dann in Potenzreihen entwickeln und erhalten, indem wir nur das erste Glied der Reihe benutzen, das Ergebnis:

$$B = \frac{2\delta u}{\tau_D u^2 + 2D(1-\delta)} \approx \frac{2\delta u}{\tau_D u^2 + 2D} \tag{37}$$

oder, falls wir die früher in (29a), (30a) an Stelle von $a^2/2D$ eingeführte Diffusionszeit τ_D rückwärts ersetzen,

$$B = \frac{4\delta D u}{a^2 u^2 + 4D^2}. \tag{37a}$$

Die Konstante A bestimmt sich aus (34), indem man $z=0$ setzt, zu

$$A = \gamma_{a0} + \gamma_{i0},$$

wo γ_{a0} und γ_{i0} die Konzentrationen an der Innen- und Außenwand des Schachtes an der Stelle $z=0$ bedeuten.

Wenn wir jetzt die Summen von (fast identischen) Konzentrationen noch ersetzen durch die mittleren Konzentrationen

$$\gamma_0 = \frac{\gamma_{a_0} + \gamma_{i_0}}{2} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{\gamma_a + \gamma_i}{2}$$

an den Stellen $z=0$ und z, so erhalten wir durch Einsetzen der Größen A und B in (34)

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{2\delta u}{u^2 \tau_D + 2D}\cdot z} \tag{38}$$

oder

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{4\delta D u}{a^2 u^2 + 4D^2}\cdot z}. \tag{38a}$$

Die Formeln (38), (38a) geben an, in welcher Weise im stationären Endzustand die Konzentration γ der ersten Molekülsorte von der Entfernung z abhängt, wenn die Konzentration am Anfangspunkt ($z=0$) des Trennschachtes gleich γ_0 ist.

Wir erkennen aus (38), (38a), daß in zwei Extremfällen der Anreicherungseffekt verschwindet, indem γ für jeden Punkt z gleich γ_0 wird, nämlich 1., wenn $u=0$, und 2., wenn u sehr groß wird. Für eine gewisse mittlere Translationsgeschwindigkeit $u=u_0$ haben wir ein *Optimum der Trennwirkung* zu erwarten.

d) Wir können die *Lage dieses Optimums* leicht finden, indem wir auf (37) und (37a) zurückgreifen und bilden

$$\frac{\partial B}{\partial u} = 0.$$

Das Ergebnis lautet, daß die Funktion $B(u)$ und somit nach (38) auch die Wirksamkeit der Trennung ein Maximum wird, wenn

$$u^2 = u_0^2 = \frac{2D}{\tau_D},$$

also

$$u = u_0 = \sqrt{\frac{2D}{\tau_D}} \tag{39}$$

oder (mit (40a))

$$u = u_0 = \frac{2D}{a} \tag{39a}$$

ist.

Mit (39) und (39a) haben wir die gewünschte Angabe gefunden über die Konvektionsgeschwindigkeit u_0, die angewendet werden muß, um den Trennungseffekt zu einem

Maximum zu machen. Wir ersehen aus (39a), daß das Gasgemisch um so rascher bewegt werden muß, je kleiner die Schachtbreite a gewählt wird.

Durch einfache Umformung kann die Beziehung (39) noch auf eine andere, bereits S. 249/250 vorweggenommene besonders einfache Form gebracht werden. Indem wir uns nämlich der dort eingeführten Begriffe der Diffusionszeit τ_D und der Konvektionszeit τ_K erinnern, können wir gemäß den wiederholt benutzten Beziehungen (13) und (15) mit den jetzt verwendeten Zeichen setzen

$$\tau_D = \frac{a^2}{2D} \quad \text{und} \quad \tau_K = \frac{q}{u_0} \tag{40a}$$

und finden dann durch Einsetzen dieser Beziehungen in (39) oder (39a) tatsächlich

$$\tau_D = \tau_K. \tag{40}$$

Durch die Gleichung (40) sind in Verbindung mit (40a) die Bedingungen, durch welche der größtmögliche Multiplikationseffekt in einem langgestreckten Trennraum (Typus Abb. 6 und 7) erzielt wird, in einfacher und zugleich anschaulicher Weise formuliert. Die Formulierung besagt, daß es notwendig ist, die Konvektionsgeschwindigkeit so groß zu wählen, daß die Zeit, die ein Molekül braucht, um eine Strecke von der Größe der Schachtbreite a durch Konvektion zurückzulegen, gleich sein soll der Zeit, die ein Molekül im Mittel braucht, um die gleiche Strecke durch Diffusion zurückzulegen.

e) Erweiterung der Bedingung $\tau_D = \tau_K$. Wie S. 253 bemerkt, sind die gesamten vorausgehenden Rechnungen angestellt worden unter der Voraussetzung, daß die Drucke p_i und p_a oder die diesen proportionalen Gesamtteilchenkonzentrationen c_i und c_a an der Innen- und Außenwand nicht sehr stark verschieden sind und daß somit auch die Translationsgeschwindigkeiten u_i und u_a eine fast übereinstimmende Größe u bzw. u_0 haben. Diese Einschränkung wird unter praktisch vorkommenden Verhältnissen, bei welchen p_i und p_a beispielsweise um einen Faktor 3 voneinander abweichen können, manchmal nicht gerechtfertigt sein; wir können sie aber, wie sich zeigt, nachträglich wieder fallen lassen. Wir erhalten dann in den bisher angewandten Näherungen an Stelle von (40)

$$\tau_{D_m} = \frac{c_m}{c_a}\tau_{K_a} = \frac{c_m}{c_i}\tau_{K_i} \quad \text{oder} \quad \tau_{D_m} = \frac{p_m}{p_a}\tau_{K_a} = \frac{p_m}{p_i}\tau_{K_i}. \tag{41}$$

Dabei sind c_m, c_a, c_i, p_m, p_a, p_i die mittleren Konzentrationen bzw. Drucke im Schacht bzw. in dessen äußerer und innerer Begrenzung. Es ist dabei angenommen, daß die ruhende Gasschicht zwischen den beiden in entgegengesetzter Richtung mit den (mittleren) Geschwindigkeiten u_i und u_a bewegten Gasströmen wie bisher in der Mitte des Schachtes, also bei r_m liegt. Dieses ist eine Annahme, die zwar nicht immer genau, aber im allgemeinen wenigstens genähert zutreffen wird, weil das zwischen parallelen Platten ausströmende Gasvolumen bekanntlich sehr stark, und zwar proportional der dritten Potenz des Abstandes variiert. Die übrigen Größen in (41) sind analog zu (40a) definiert, und zwar

$$\tau_{D_m} = \frac{a^2}{2D_m} \quad \text{und} \quad \tau_{K_a} = \frac{a}{u_a}; \quad \tau_{K_i} = \frac{a}{u_i}, \tag{41a}$$

und unter D_m ist eine mittlere, etwa bei $r = r_m$ vorhandene Diffusionskonstante zu verstehen.

Von der Richtigkeit vorstehender Behauptung überzeugt man sich leicht, indem man bedenkt, daß die zu (39) und (40) führenden Überlegungen bei der Herleitung von (41) vollständig erhalten bleiben und daß es lediglich erforderlich ist, anstatt von den Gleichungen (29a) und (30a) von dem den neuen Verhältnissen angepaßten Ansatz

$$\frac{1}{dv}\cdot\frac{dn_i}{dt} = -u_i c_i \frac{\partial\gamma_i}{\partial z} + D_i c_i \frac{\partial^2\gamma_i}{\partial z^2} + c_m \frac{\gamma_a(1-2\delta)-\gamma_i}{\tau_{D_m}} \tag{29b}$$

$$\frac{1}{dv}\cdot\frac{dn_a}{dt} = u_a c_a \frac{\partial\gamma_a}{\partial z} + D_a c_a \frac{\partial^2\gamma_a}{\partial z^2} - c_m \frac{\gamma_a(1-2\delta)-\gamma_i}{\tau_{D_m}} \tag{30b}$$

auszugehen.

Da in den beiden durch hälftige Aufteilung entstandenen Schachtteilen der Teilchenstrom naturgemäß für beide Strömungsrichtungen gleich sein muß, also

$$|u_i|\, c_i = |u_a|\, c_a$$

ist, und da wegen der zwischen der Konzentration und der Dichte ϱ einerseits und der nach Gleichung (56) zwischen Diffusionskonstante und $1/\varrho$ bestehenden Proportionalität andererseits

$$c\cdot D = \frac{\varrho}{m}\cdot\frac{\eta}{\varrho} = \text{const},$$

also

$$c_i D_i = c_a D_a = c_m D_m$$

gilt, so sieht man, daß das Gleichungspaar (29b), (30b) tatsächlich aus (29a), (30a) hervorgeht, wenn man nur in dem letzteren

$$u = u_i\frac{c_i}{c} = u_a\frac{c_a}{c},$$

$$D = D_i\frac{c_i}{c} = D_a\frac{c_a}{c} = D_m\cdot\frac{c_m}{c},$$

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_{D_m}}\cdot\frac{c_m}{c}$$

setzt. Wir können daher das Ergebnis (39), welches ja aus (29a), (30a) gewonnen ist, unmittelbar auf den jetzt betrachteten Fall anwenden und erhalten, indem wir die vorstehenden Werte in (39) einsetzen und zugleich (41a) mit verwenden,

$$u_i \cdot \frac{c_i}{c} = u_a \cdot \frac{c_a}{c} = \frac{a}{\tau_{K_i}} \cdot \frac{c_i}{c} = \frac{a}{\tau_{K_a}} \cdot \frac{c_a}{c} = \sqrt{\frac{2 D_m c_m^2}{c^2 \tau_{D_m}}} = \sqrt{\frac{a^2 c_m^2}{c^2 \tau_{D_m}^2}}$$

oder

$$\frac{c_a}{\tau_{K_a}} = \frac{c_i}{\tau_{K_i}} = \frac{c_m}{\tau_{D_m}},$$

was in der Tat dasselbe ist wie (41).

f) Bemerkung zur Ermittlung der Größen u_0 und B_{max}. Zur Herleitung der Größe der optimalen Geschwindigkeit $u = u_0$ (39), (39a) sei noch bemerkt, daß wir diese Größe auch ohne die Ausrechnung des allgemeinen Ausdruckes (37) oder (37a) für die Größe B hätten erhalten können, wenn wir die Gleichung (36) unmittelbar nach u differenziert und dann $\partial B / \partial u = 0$ gesetzt hätten. Wir finden auf solche Weise

$$B_{max} = \frac{\delta}{u_0 \tau_D} \tag{42}$$

oder mit $\tau_D = a^2/2D$

$$B_{max} = \frac{2 D \delta}{u_0 a^2} \tag{42a}$$

und durch Einsetzen in (36) die Beziehungen

$$u_0^2 = \frac{D}{\tau_D}\left(1 - \delta + \sqrt{1 - 2\delta}\right) \approx \frac{2D}{\tau_D}$$

bzw.

$$u_0^2 = \frac{(2D)^2}{a^2},$$

was mit den Ergebnissen (39), (39a) identisch ist. Für die Größe B_{max} erhalten wir damit aus (42), (42a) durch Eliminierung von u_0 die weiteren Ausdrücke

$$B_{max} = \frac{\delta}{\sqrt{2 D \tau_D}} \tag{43}$$

oder

$$B_{max} = \frac{\delta}{a}, \tag{43a}$$

Beziehungen, die andererseits, wie man sich leicht überzeugt, auch aus (37), (37a) hervorgehen, wenn $u = u_0$ aus (39) bzw. (39a) eingesetzt wird.

4. Die Größe des maximalen Trennungseffektes.

a) Die Trennwirkung einer langgestreckten Kammer von der Länge L, wie sie in Abb. 6 oder 7 dargestellt ist, erhalten wir aus den im vorigen bereits angegebenen Beziehungen (38) oder (38a), wenn wir darin für z die Gesamtlänge L der Kammern einsetzen. Die Formeln gelten für beliebige Konvektionsgeschwindigkeiten u. Von besonderem Interesse ist naturgemäß der Fall $u = u_0$, der, wie aus-

geführt wurde, den Multiplikationseffekt zu einem Maximum macht. Wir werden im folgenden, wenn nicht anders vermerkt wird, voraussetzen, daß dieser Optimalfall tatsächlich verwirklicht ist, und geben jetzt zunächst einen Überblick über die Beziehungen, die sich dann für die an den Enden einer L cm langen und a cm breiten Kammer im stationären Endzustand sich einstellenden Konzentrationen γ_L und γ_0 ergeben. Die hierzu erforderliche Größe $B_{\max}$ ist durch (42) und (42a), (43) und (43a) bereits gegeben. Die Größe A in (34) identifizieren wir wie bei der Herleitung von (38), (38a) mit γ_0, und für z setzen wir jetzt L. Wir haben dann

$$\gamma_L = \gamma_0 e^{-\frac{\delta}{u_0 \tau_D} L} = \gamma_0 e^{-\frac{2 D \delta}{u_0 a^2} L} = \gamma_0 e^{-\frac{\delta}{\sqrt{2 D \tau_D}} L} = \gamma_0 e^{-\frac{\delta}{a} L}$$

oder

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-\frac{L}{a}\delta} = e^{-\Delta}. \tag{44}$$

Die zuletzt angegebene Größe für das Verhältnis der Konzentrationen am Ende und am Anfang der Kammer gibt den zu erwartenden Trennungseffekt in besonders einfacher Weise wieder. Wir entnehmen (44), daß der günstigstenfalls erzielbare Entmischungsgrad außer durch die Größe δ, deren Vorzeichen und Zahlenwert durch (7a) gegeben ist, durch das Verhältnis Länge zu Breite der schachtförmigen Kammer (Abb. 6, 7) bestimmt ist. Es ergibt sich also, daß es allein durch geeignete Dimensionierung des Trennraumes grundsätzlich möglich ist, auch in einer einzigen, nicht unterteilten Kammer beliebig starke Anreicherungseffekte zu erzielen. Man wird hierbei im Gegensatz zu dem früher behandelten Fall eines Systems von Einzelkammern zwangsläufig auf die Ausbildung einer sehr langgestreckten Kammernform geführt.

Zu Gleichung (44) sei noch bemerkt, daß es für die Größe des schließlich sich einstellenden Verhältnisses γ_L/γ_0 selbstverständlich gleichgültig ist, ob sich im Verlauf der Einstellung dieses stationären Endzustandes beide Konzentrationen gleichzeitig verändern, oder ob die eine Konzentration, etwa γ_0, z. B. durch Anbringung eines größeren Vorratsbehälters an dem in Abb. 7 unteren Ende der Kammer, praktisch konstant gehalten wird.

b) Vergleich des Trennungseffektes mit und ohne Unterteilung des Hohlraumes in Einzelkammern. Es ist interessant, einen Vergleich zu ziehen zwischen dem obigen Ergebnis (44) und dem früher für den Fall der Unterteilung des Trennschachtes in Z

Einzelkammern erhaltenen Ergebnis (21). Durch Vergleich von (21) mit (44) erkennt man, daß die in den beiden Vorrichtungen erzielbaren Trennungseffekte — übereinstimmende Größe δ vorausgesetzt — gleich groß werden, wenn

$$\frac{L}{2a} = Z \quad \text{oder} \quad L = 2aZ \tag{45}$$

gemacht wird. Die optimale Wirksamkeit einer Trennvorrichtung vom Typus Abb. 2 mit Z Einzelkammern ist also identisch mit der einer Trennvorrichtung vom Typus der Abb. 7 mit der Länge L und Breite a, wenn bei dieser die Länge L gleich $2a \cdot Z$ ist. Oder mit anderen Worten: Die Trennwirkung einer Einzelkammer im Verbande eines Kammernsystems (gemäß Abb. 2) ist identisch mit dem Beitrag, den ein Teilabschnitt eines Trennschachtes von der Länge $2a$ zur Gesamttrennwirkung dieses Trennschachtes (Abb. 7) beisteuert.

Wenn wir also einen Schacht von der Länge L einmal ohne Unterteilung benutzen, ein andermal mit Unterteilung in $Z = L/a$ Kammern, so ist zu erwarten, daß der Trennungseffekt auf das doppelte ansteigt. Die Ursache ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß sich bei Unterteilung in Einzelkammern das Diffusionsgleichgewicht im Schwerefeld in jeder Kammer vollständig einstellen kann, daß dasselbe aber bei den einzelnen Abschnitten eines nicht unterteilten Trennraumes nicht zu erwarten ist. Mit welcher Näherung sich in diesem Falle das Gleichgewicht wirklich einstellt, ersehen wir aus (35), indem wir darin unter Benutzung von (34), (39) und (42) $u = u_0$, $B = B_{\max}$ und const $= 0$, ferner genähert $(\gamma_a + \gamma_i)/2 = \gamma_a$ setzen und finden

$$\gamma_a - \gamma_i = \frac{D}{u_0} \frac{\delta}{u_0 \tau_D} (\gamma_a + \gamma_i) = \frac{D \tau_D}{2 D \tau_D} (\gamma_a + \gamma_i) \delta = \gamma_a \cdot \delta$$

und dieses Ergebnis vergleichen mit (28a), wonach die Differenz der Gleichgewichtskonzentrationen

$$\gamma_{a\,\text{Gl.}} - \gamma_{i\,\text{Gl.}} = \gamma_a \cdot 2\delta,$$

also gerade doppelt so groß ist. Da sich demnach in einem in der angegebenen Weise betriebenen Trennschacht das Diffusionsgleichgewicht an jeder Stelle nur etwa zur Hälfte einstellt, so ist die Wirkung der Einschaltung von Zwischenwänden auf den Gesamttrenneffekt ohne weiteres verständlich.

In der soeben gemachten Aussage kommt dem Zahlenfaktor 2 selbstverständlich ebenso wie etwa der Formel (44) nur eine beschränkte Exaktheit zu, indem die gesamten vorausgehenden Überlegungen unter stark vereinfachenden Annahmen, die zum Teil den Charakter von Abschätzungen haben, durchgeführt sind. Diesem Nachteil, der sich übrigens durch nachträgliche Korrekturen und Zusätze würde beschränken lassen, steht indessen der Vorzug gegenüber, daß auf diese Weise einfache und übersichtliche Beziehungen erhalten wurden, die das Wesentliche der Vorgänge sofort erkennen lassen und die außerdem für praktische Zwecke zunächst ausreichen dürften.

Wir werden jetzt einige weitere Folgerungen aus dem Ergebnis (44) ziehen und fragen zunächst, in welcher Weise die Trennwirkung der in Abb. 7 dargestellten Vorrichtung von den bisher nicht besprochenen Dimensionierungen, nämlich von den Abständen der Trennschachtwände von der Drehachse (r_a, r_i, r_m) abhängig ist.

c) Einfluß des Radius r_m. Wir greifen zu diesem Zwecke auf die Definition (7a) von δ zurück und führen, indem wir

$$\delta = \varepsilon (r_a^2 - r_i^2)$$

setzen, die Abkürzung

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \nu^2 (M_1 - M_2)}{RT} \tag{46}$$

ein. Offenbar hängt ε von der gewählten Umlaufsfrequenz der Zentrifuge sowie von der Differenz der Molgewichte der zu trennenden Gase, aber nicht von der Dimensionierung des Apparates ab. Durch Einsetzen in (44) erhalten wir

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-\frac{L}{a} \varepsilon (r_a^2 - r_i^2)}$$

und hieraus durch Eliminierung von r_i unter Benutzung von $r_i = r_a - a$ (vgl. Abb. 6, 7)

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-\frac{L}{a} \varepsilon (2 a r_a - a^2)} = e^{-2 \varepsilon L \left(r_a - \frac{a}{2}\right)} \tag{47}$$

oder, indem wir $(r_a - a/2)$, das ist der Abstand der Mitte des Schachtes von der Drehachse, gleich r_m setzen (vgl. Abb. 6, 7)

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-2 \varepsilon L r_m}. \tag{48}$$

Das Ergebnis (48) besagt, daß bei fest gegebenem Abstand r_m der Trennschachtmitte von der Drehachse der Zentrifuge und bei fest gegebener Umlaufzahl (Größe ε) die Breite a des Trennschachtes offenbar keinen Einfluß hat

auf die Größe des erzielbaren Entmischungsgrades γ_L/γ_0. Der in dieser Aussage scheinbar enthaltene Widerspruch zu dem früheren Ergebnis (44) klärt sich sofort auf, wenn man bedenkt, daß die Größe δ in (44) selbst noch von a abhängig ist. Wir haben also mit der Herleitung von (48) die interessante Feststellung gemacht, daß es für die Größe des zu erwartenden Effektes bei gegebener Umlaufzahl lediglich auf die Länge des Schachtes und auf dessen mittlere Entfernung r_m von der Drehachse ankommt.

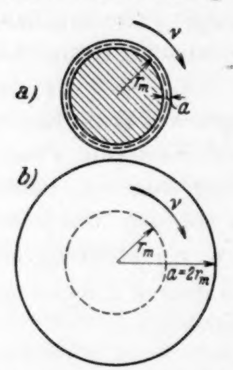


Abb. 8. Querschnitt durch zwei Zylinderzentrifugen mit übereinstimmendem Abstand r_m der Mitte des „Trennschachtes" von der Drehachse. Die „Schachtbreite" a ist bei a) extrem klein, bei b) so groß wie möglich gemacht.

d) Gegenüberstellung zweier Extremfälle. Wir würden demnach, wenn wir die beiden denkbaren Extremfälle ins Auge fassen, erwarten, daß eine aus zwei koaxialen Zylindern von fast übereinstimmenden Durchmessern gebildete Zentrifuge (Abb. 8a) denselben Trennungsgrad liefert wie eine ebenso lange Zentrifuge, die aus einem einzigen Zylinder von doppelt so großem Durchmesser besteht (Abb. 8b).

Vorauszusetzen ist bei dieser Gegenüberstellung, daß das Gasgemisch in beiden Fällen diesseits und jenseits des gestrichelt gezeichneten Kreises in die Zeichenebene hinein und aus derselben heraus mit gleich großer und durch die Bedingung $\tau_D = \tau_K$ (40) festgelegter Translationsgeschwindigkeit u_0 bewegt wird, so wie es bei der Ableitung der Formeln (44), (48) an Hand von Abb. 7 vorausgesetzt war. Nun ist das allerdings im Falle (b) im Gegensatz zu (a) nicht möglich, weil sich im Falle (b) die innerhalb und außerhalb von r_m liegenden Strömungsquerschnitte anstatt wie 1:1 wie 0·5:1·5 verhalten, während trotzdem die in den beiden Richtungen strömenden Gasmengen gleich groß sein müssen. Anstatt einer einzigen Translationsgeschwindigkeit u_0 bekommen wir daher zwei Geschwindigkeiten[1]), die sich in dem betrachteten Extremfall wie 1·5:0·5 verhalten. Es fragt sich dann, ob die zur Herleitung von (48) benutzten Formeln (44) für die Größe des Trennungseffektes noch gültig sind. Um das zu beurteilen, nehmen wir an, daß die im Falle (b) in der Zeiteinheit zirkulierende Gasmenge gerade so groß genommen wird, wie sie sich für einen Schacht mit ebenso großem, aber rechteckigem Querschnitt von der Breite $a = 2\,r_m$ und der Tiefe $b = 2\pi\,r_m$ ergeben würde (d. h. gleich $\dot{v} = u_0 \cdot 2\pi r_m \cdot a/2$ cm³/sec),

[1]) Bei extrem hoher Umlaufzahl ν treten verschiedene Translationsgeschwindigkeiten (u_i, u_a) wegen des dann vorhandenen starken Druckgefälles auch bei übereinstimmenden Strömungsquerschnitten auf; diesem Fall wurde jedoch bereits S. 256, Abschnitt e), Rechnung getragen.

und vergleichen den Fall des rechteckigen Querschnittes, der ja den früheren Rechnungen zugrundeliegt, mit dem jetzt in Abb. 8b betrachteten Fall (Gesamtquerschnitt in beiden Fällen $F = 4\pi r_m^2$). Der Vergleich läßt übersehen, daß der Übergang von der rechteckigen zur runden Querschnittsform beinahe ohne Einfluß auf die Größe des Trennungseffektes bleibt. Das überlegt man sich am besten durch Betrachtung der S. 251ff. an Hand von Abb. 7 beschriebenen Transportvorgänge, die sich nach Einstellung des stationären Endzustandes in den beiden dort betrachteten Volumenelementen abspielen. Die Volumenelemente sollen den jeweils zur Verfügung stehenden Strömungsquerschnitt ganz bedecken. Man sieht dann: Was im Falle Abb. 8b an Teilchen der ersten Sorte durch Strömung zu- und weggeführt wird, bleibt unverändert bestehen, da sich die Strömungsquerschnitte gerade umgekehrt wie die Translationsgeschwindigkeiten verhalten; am Teilchentransport durch Strömung in der z-Richtung ändert sich also nichts. Ebenso wird die Zahl der in radialer Richtung durch die Berührungsfläche der Volumenelemente hindurchtretenden Teilchen durch den Übergang von den gleichen auf die ungleichen Strömungsquerschnitte nicht wesentlich beeinflußt werden, da die Größe der Berührungsfläche $(2\pi r_m \cdot dz)$, das dort vorhandene treibende Konzentrationsgefälle sowie die Strecke $a\ (= 2r_m)$, über welche die Diffusion erfolgt, unverändert bleiben. Lediglich hinsichtlich der sich auf die Größe des Vervielfältigungseffektes ungünstig auswirkenden Rückdiffusion in der z-Richtung ergibt sich zunächst ein Unterschied, der darin besteht, daß die von dieser Diffusion herrührenden Transportbeiträge für das innere und äußere Volumenelement jetzt im Gegensatz zu früher verschieden sind (Verhältnis 0·5:1·5 anstatt 1:1). Die Verschiedenheit ist aber so geartet, daß die Wirkungen sich kompensieren werden, indem nämlich der für die Rückdiffusion insgesamt zur Verfügung stehende Schachtquerschnitt $(4\pi r_m^2)$ mit der Veränderung der Querschnittsform nicht verändert wurde. Insgesamt kommt also wieder derselbe Rückdiffusionsstrom zustande. Durch die besondere geometrische Form des Schachtquerschnittes in Abb. 8b, d. h. die Verschiedenheit der Strömungsquerschnitte allein, dürfte demnach die allgemeine Gültigkeit des Ergebnisses (48) tatsächlich nicht in Frage gestellt sein.

Etwas schwieriger ist es, wenn wir jetzt die Verschiedenheit der Strömungsquerschnitte außer acht lassen, zu beurteilen, ob die Formeln (44), (48) beim Übergang von einem gegenüber dem Abstand r_m schmalen Schacht ($a \ll r_m$, Abb. 8a) auf einen sehr breiten Schacht ($a \approx r_m$, Abb. 8b) überhaupt gültig bleiben. Während nämlich die für die Diffusion im Schwerefeld maßgeblichen Konzentrationsgefälle, die wir bei den früheren Ansätzen (S. 252) gleich $(\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}})/a$ und $(\gamma_a - \gamma_i)/a$ gesetzt haben, im ersteren Falle ($a \ll r_m$) über die ganze Strecke a als praktisch konstant anzusehen sind, ändert sich die Stärke dieser Gefälle im letzteren Falle stark mit der Stelle x oder r im Schacht (vgl. hierzu Fußnote S. 266 und den dort angegebenen Ausdruck für $\partial\gamma_{\mathrm{Gl.}}/\partial r$). Wie im folgenden Abschnitt e) (S. 266) ausgeführt wird, ist nun das an der Stelle r_m vorhandene Gefälle, wenigstens wenn es sich um die Gleichgewichtskonzentrationen handelt, völlig unabhängig von der Schachtbreite a stets identisch mit der früher zugrunde gelegten Gefällgröße $(\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}})/a$. Und da es hinsichtlich der zu erwartenden Trennungseffekte wesentlich gerade auf die an der Stelle r_m vorhandenen Gefälle ankommt, so wird es auf Grund der gesamten vorausgehenden Diskussion erlaubt sein, die Gültigkeit des

Ergebnisses (48) wenigstens angenähert sogar auf den Extremfall Abb. 8b auszudehnen.

Es kann also bei der bereits getroffenen Feststellung bleiben, daß das Modell Abb. 8b hinsichtlich des erzielbaren Trennungseffektes mit dem Modell Abb. 8a bis auf einen von Eins wenig verschiedenen Faktor gleichwertig ist.

Um dieses Ergebnis seines etwas unwahrscheinlich anmutenden Charakters zu entkleiden, müssen wir folgendes bedenken: Wenngleich im Fall Abb. 8a die Größe δ infolge der Kleinheit der Differenz $a=(r_a-r_i)$ gemäß (7a) sehr klein ist, so tritt in diesem Falle doch, weil das Verhältnis $L:a$ groß ist, gemäß (44) ein starker Gesamttrenneffekt Δ auf (starke Multiplikation eines kleinen Einzeleffektes δ). Im Falle Abb. 8b liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt (geringe Multiplikation eines verhältnismäßig großen Einzeleffektes δ).

Sehen wir von dem übereinstimmenden Trennungsgrad ab, so sind die beiden Vorrichtungen Abb. 8a, b durchaus nicht gleichwertig. Von vielen Unterschieden sei hier nur der eine, der durch die verschiedene Materialbeanspruchung gegeben ist, genannt. Nach (60) ist die Zugspannung, die in einem mit der Frequenz ν rotierenden Ring oder Zylinder vom Radius r_a auftritt, proportional dem Produkt $\nu^2 r_a^2$. Im Falle (b) wird demzufolge (wegen $r_a=2\,r_m$) das Zylindermaterial viermal stärker auf Zug beansprucht als im Falle (a), wo $r_a \approx r_m$ ist. Oder, anders ausgedrückt, wir dürfen bei Modell (a) eine zweimal höhere Umlaufzahl ν anwenden als bei Modell (b), wenn wir in beiden Fällen die zulässige Materialbeanspruchung ausnützen wollen; wir würden damit, wie man aus Gleichung (46) abliest, im Falle (a) einen viermal größeren Exponenten Δ in (48) und damit einen entsprechend vergrößerten Trennfaktor (γ_L/γ_0) im Vergleich zum Falle (b) erhalten.

Andererseits können wir, um bei Modell (a) und (b) gleiche Materialbeanspruchung zu erreichen, anstatt ν auch den Radius r_m in den beiden Modellen verschieden wählen. Wir sehen dabei sofort, daß wir dann bei Modell (a) den Radius r_m praktisch genommen doppelt so groß wie im Falle (b) machen können. Der Exponent von (48) ist dann immer noch für Modell (a) doppelt so groß wie für Modell (b). Es ist damit die Überlegenheit von Modell (a) hinsichtlich des Trennungsgrades allgemein festgestellt.

Dasselbe Ergebnis hätten wir übrigens auch unmittelbar aus (47) ablesen können. Wir brauchten zu diesem Zwecke nur entsprechend den beiden möglichen Extremfällen Abb. 8a und b, aber bei über-

einstimmendem Außenradius r_a, die Größe a einmal nahe gleich 0 und einmal gleich r_a zu setzen. Der Exponent in (47) ändert sich dadurch um den Faktor 2. Der Größe dieses Faktors kommt nach der vorausgehenden Diskussion über die Zulässigkeit der Anwendung der Formeln (44), (47) und (48) auf den Fall Abb. 8b natürlich nur beschränkte Genauigkeit zu. Wir sehen aber unabhängig von gewissen Unsicherheiten besagter Diskussion soviel, daß der Faktor auf jeden Fall größer als Eins ist, denn der Wert des Exponenten in (47) wächst auch dann schon, wenn wir a von 0 auf einen gegen r_a noch kleinen Wert ansteigen lassen, wenn also die ursprünglichen Voraussetzungen für die Formeln noch vollständig erfüllt sind.

e) Bemerkung über den Einfluß der relativen Breite der Gasströme. Zu den vorausgehenden Überlegungen über den Einfluß der Schachtbreite a bei fest gegebenem Außenradius r_a auf den Trennungseffekt sei ausdrücklich bemerkt, daß ihre Gültigkeit an die Annahme geknüpft ist, daß die Berührungsstelle der entgegengesetzt gerichteten Gasströme gerade bei

$$r = r_m = \frac{r_a + r_i}{2} = r_a - \frac{a}{2}$$

liegt. Das muß aber nicht unbedingt so sein. Der Versuch kann durchaus auch so eingerichtet werden — notfalls durch Anbringung einer die Gasströme trennenden Membrane, die zwar Diffusion, aber nicht Konvektion gestattet —, daß die beiden Gasströme anstatt bei r_m beispielsweise bei

$$r = r_0 = \sqrt{\frac{r_a^2 + r_i^2}{2}} = \sqrt{r_a^2 - r_a a + \frac{a^2}{2}} \tag{49}$$

gegeneinander abgegrenzt sind. In diesem Falle werden, wie man sich leicht überzeugt, die Strömungsquerschnitte F_i, F_a im Innen- und Außenteil einer zylindrischen Kammer unabhängig von der Schachtbreite $a = r_a - r_i$ immer gleich groß, weil ja

$$F_a = F_i = r_a^2 \pi - r_0^2 \pi = r_0^2 \pi - r_i^2 \pi = \frac{\pi}{2}(r_a^2 - r_i^2) = \frac{F}{2}$$

ist. Damit entfällt dann auch das im vorausgehenden Abschnitt diskutierte, durch den Übergang vom Fall Abb. 8a auf b bedingte Auftreten von verschiedenen Konvektionsgeschwindigkeiten u im Innen- und Außenteil des Trennraumes.

Die Verlegung der Berührungsstelle von r_m nach r_0 verdient auch ein gewisses praktisches Interesse, weil dadurch eine kleine

Verbesserung des Trennungseffektes namentlich in den Fällen erwartet werden darf, wo a gegen r_a nicht (wie etwa in Abb. 8a) klein ist. Da sich der Fall überdies im Anschluß an die den Gleichungen (29), (30) vorausgehenden Ansätze (I) bis (IV) leicht rechnerisch erfassen läßt, sei er im folgenden noch kurz mit behandelt.

Den früheren Ansätzen zur Erfassung der in der x- oder r-Richtung stattfindenden Diffusionsvorgänge (vgl. S. 252) wurde die Differenz zwischen den Konzentrationsgefällen $(\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}-\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}})/a$ und $(\gamma_a-\gamma_i)/a$ zugrunde gelegt. Es wurden also angenähert lineare Konzentrationsabfälle angenommen. Diese Vernachlässigung der Abweichungen von der Linearität erscheint besonders deshalb gerechtfertigt, weil, wie sich wenigstens für den Fall des eingestellten Gleichgewichtes exakt zeigen läßt, das Gefälle an der Stelle r_m, auf welches es (wenn sich die Gasströme bei r_m berühren) ankommt, mit dem durch $(\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}-\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}})/a$ ausgedrückten Gefälle genau übereinstimmt. Auf Grund von (9), (7a) und (28) hat man nämlich an der Stelle r_m unter Berücksichtigung von $r_m=(r_a+r_i)/2$:

$$\left(\frac{\partial\gamma_{\mathrm{Gl.}}}{\partial r}\right)_{r_m} = -2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}\left(\frac{\partial\delta}{\partial r}\right)_{r_m} = -2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}\frac{\pi^2\nu^2(M_1-M_2)}{RT}\,2\,r_m$$
$$= -2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}\frac{\pi^2\nu^2(M_1-M_2)}{RT}(r_a+r_i)\frac{r_a-r_i}{r_a-r_i} = -2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}\frac{\delta}{r_a-r_i}$$
$$= -2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}\frac{\delta}{a} = \frac{\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}-\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}}{a}.$$

Es wird daher erlaubt sein, den früheren Ansatz

$$\frac{\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}-\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}}{a} - \frac{\gamma_a-\gamma_i}{a}$$

für das treibende Konzentrationsgefälle (als Differenz zweier Gefälle) auch auf den Fall anzuwenden, wo die Schachtbreite a gegen die Zentrifugenradien nicht klein, die Gefälle also nicht als linear anzusehen sind[1]). Dieses wird um so eher gestattet sein, als das zweite (wirkliche) Gefälle, über welches exakte Aussagen nicht ohne weiteres möglich sind, im stationären Endzustand stets stark hinter dem ersten zurückbleibt und, wie S. 260 gezeigt wurde, im Optimalfall $u=u_0$ höchstens etwa den halben Betrag des Gefälles bei Gleichgewicht erreicht.

Nach diesen Feststellungen werden wir auch für den Fall, daß sich die Gasströme anstatt bei r_m bei r_0 berühren, den vorausgehenden in allen Stücken ent-

---

[1]) Da nach obigem das Konzentrationsgefälle im Gleichgewicht an einer beliebigen Stelle r im Schacht $\frac{\partial\gamma_{\mathrm{Gl.}}}{\partial r}=\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}\frac{4\,\pi^2\nu^2(M_1-M_2)}{RT}\cdot r$ ist, so sieht man, daß bei relativ breiten Schächten ($r_i \ll r_a$) innen und außen stark verschiedene Gefälle ($r_i < r < r_a$) auftreten, während bei schmalen Schächten ($r_i \approx r \approx r_a$) diese Unterschiede zu vernachlässigen sind (konstantes Gefälle). Durch diese Tatsache sind im wesentlichen die Unsicherheiten bedingt, die bei der Extrapolation von für schmale Schächte erhaltenen Ergebnissen auf den Fall eines sehr breiten Schachtes ($a \approx r_a$, vgl. Abb. 8a, b) auftreten.

sprechende Ansätze machen dürfen. Wir erhalten dann in völlig analoger Weise aus (9), (7a) und (28), jedoch unter Benutzung von (49), für das Gefälle an der Stelle r_0:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma_{\mathrm{Gl.}}}{\partial r}\right)_{r_0} &= 2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} \left(\frac{\partial \delta}{\partial r}\right)_{r_0} = 2\,\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} \frac{\pi^2 \nu^2 (M_1 - M_2)}{RT} \cdot 2\, r_0 \frac{r_a^2 - r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \\ &= \gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} \cdot 2\,\delta\, \frac{2\sqrt{r_a^2 + r_i^2}}{\sqrt{2}\,(r_a^2 - r_i^2)} = \frac{\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}}{\dfrac{r_a^2 - r_i^2}{\sqrt{2\,(r_a^2 - r_i^2)}}} \end{aligned}\right\} \qquad (50)$$

und bringen hiervon, um den Diffusionsstrom in radialer Richtung zu erhalten, einen genau entsprechenden Ausdruck unter Fortlassung des Index Gl. in Abzug.

Wir interpretieren jetzt die Tatsache, daß die wirksamen Konzentrationsgefälle größer als früher sind, rechnerisch dadurch, daß wir in dem Ansatz (III) S. 252 an Stelle der tatsächlichen Schachtbreite a die effektive, kleinere Schachtbreite

$$a_e = \frac{r_a^2 - r_i^2}{\sqrt{2\,(r_a^2 + r_i^2)}} = \frac{r_a a - a^2/2}{\sqrt{r_a^2 - r_a a + a^2/2}} \qquad (50\,\mathrm{a})$$

setzen, die wir soeben am Ende des Ausdrucks (50) als Nenner erhalten haben. An Stelle des früher in (I) bis (IV) benutzten Volumenelementes $dv = (a/2) \cdot dy \cdot dz$ benutzen wir jetzt

$$dv = \frac{F}{2} \cdot dz,$$

wobei wir für

$$dy = \frac{F}{a_e}$$

setzen. Führen wir das alles in (III) ein, so kommt an Stelle von (IV)

$$-F \cdot dz \cdot D \cdot c\, \frac{(\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}) - (\gamma_a - \gamma_i)}{a_e^2},$$

und wir erkennen, indem wir auch in (I) und (II) $(a/2) \cdot dy = F/2$ einführen, daß auf diese Weise ein dem Gleichungspaar (29), (30) genau entsprechendes Gleichungspaar entsteht, in welchem lediglich an Stelle von a das durch (50a) gegebene a_e steht, und in welchem die Größe dv, die sich jedoch später wieder heraushebt, einen anderen Wert hat.

Wir können daher alle aus (29), (30) abgeleiteten Ergebnisse, insbesondere diejenigen, in welchen die Schachtbreite a vorkommt, unmittelbar auf den jetzt betrachteten Fall anwenden durch einfachen Ersatz des tatsächlichen durch den durch (50a) definierten effektiven Abstand a_e. Die Ergebnisse (38a), (39a), (40a), (44) und (47), die wir nicht nochmals besonders anzuschreiben brauchen, behalten also volle Gültigkeit, ebenso auch die Optimumsbedingung (40).

Der im vorstehenden Abschnitt d) bereits mit untersuchte **Einfluß des Radius** r_i auf den mit einer Zylinderzentrifuge von fest gegebenem Außenradius r_a erzielbaren Trennungseffekt ist jetzt für den Fall, daß die Berührungsstelle der beiden Gasströme nicht

bei r_m, sondern bei r_0 (49) liegt, sofort anzugeben. Wir haben nämlich auf Grund des vorigen mit (47) und (50a)

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-2\varepsilon L(r_a - a_e/2)} = e^{-2\varepsilon L\left(r_a - \frac{r_a^2 - r_i^2}{2\sqrt{2(r_a^2 + r_i^2)}}\right)} \tag{47a}$$

und durch Einsetzen der Extremwerte

$$r_i \to r_a \ (a \to 0) \qquad \text{und} \qquad r_i = 0 \ (a = r_a)$$

$$\frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-2\varepsilon L r_a} \qquad \text{und} \qquad \frac{\gamma_L}{\gamma_0} = e^{-2\varepsilon L\left(r_a - \frac{r_a^2}{2\sqrt{2 r_a^2}}\right)} = e^{-2\varepsilon L r_a\left(1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\right)}.$$

Das Verhältnis der den beiden Extremen entsprechenden Exponenten wird somit

$$\frac{1}{1 - \frac{1}{2\sqrt{2}}} \approx 1{\cdot}5\,.$$

Der analoge Faktor hatte in dem Fall, daß die Gasströme bei r_m aneinandergrenzen, den Wert 2 erhalten.

Im Grenzfall eines sehr schmalen Zwischenraumes zwischen Innen- und Außenzylinder ($a \to 0$) werden die Trennungseffekte, gleichgültig ob sie nach (47) oder (47a) ausgerechnet werden, identisch. Der Übergang zum anderen Grenzfall (vollständiges Fehlen des Innenzylinders) bewirkt nach (47) eine Ermäßigung des Effektes auf $\approx 1/2$, nach (47a) auf nur ungefähr $2/3$ des Höchstwertes. Wir ersehen daraus, daß eine Verlegung der Berührungsstelle der beiden Gasströme gewisse unter Umständen günstige Wirkungen haben kann. Diese sind jedoch, wie im Grunde genommen zu erwarten war, gering, und wir können jetzt das Gesamtergebnis der vorausgehenden Betrachtungen über den Einfluß des Durchmessers des Innenzylinders [Abschnitte a) bis e)] wie folgt zusammenfassen:

f) **Der Trennungsgrad oder -effekt [d. h. der Exponent Δ in Gleichung (44)], der sich mit einer aus zwei langen koaxialen Rohren gebildeten Zentrifuge, in welcher ein Gasgemisch in der beschriebenen Weise und mit der jeweils günstigsten Geschwindigkeit in Umlauf versetzt wird, erzielen läßt, steigt proportional mit dem Quadrat der Umlaufzahl ν, proportional mit der Länge der Rohre und angenähert proportional mit dem Durchmesser des äußeren Rohres an, ist jedoch vom Durchmesser des inneren Rohres fast unabhängig.**

Die betreffend den Durchmesser des inneren Rohres gemachte Aussage läßt sich noch etwas präzisieren, wenn man z. B. annimmt,

daß die beiden im Trennraum entgegengesetzt gerichteten Gasströme sich genau in der Mitte zwischen den Rohrwänden berühren; in diesem Falle wird der Trenngrad ungefähr um einen Faktor 2 vergrößert, wenn man den Innendurchmesser r_i von Null an auf den Betrag des Außendurchmessers r_a anwachsen läßt; nimmt man dagegen an, daß die Berührung der entgegengesetzt laufenden Gasströme in solcher Weise stattfindet, daß die den beiden Gasströmen entsprechenden Rohrquerschnittsanteile gleich groß sind, so steigt der Trennungsgrad, wenn r_i von Null auf r_a erhöht wird, anstatt um einen Faktor 2 ungefähr um einen Faktor 1·5, also jedenfalls um einen näher an 1 liegenden Faktor an.

Die soeben mitgeteilten Zahlen dürften dem Sinne nach richtig sein; sie können aber wegen der bei der gesamten Betrachtung zugrunde gelegten vereinfachenden Annahmen keinen Anspruch auf genaue Richtigkeit machen. Die exakte Erfassung derartiger Feinheiten würde eine präzisere Durchführung der ganzen Theorie unter Entfaltung eines erheblich größeren mathematischen Apparates voraussetzen. Bei der weiteren Diskussion werden wir nur auf solche bisher erhaltene Ergebnisse, welche man als sicher ansehen darf, aufbauen.

g) Einfluß des Außenradius r_a. Zur Ergänzung des vorigen legen wir uns noch die Frage vor, ob es, wenn man in allen Fällen bis an die Grenze der Materialfestigkeit [Gleichung (60)] geht, für den Trennungsgrad günstiger ist, die Umlaufzahl ν oder aber den Außenradius r_a groß zu machen. In solchem Falle ist zunächst durch die Materialfestigkeit die Größe $\nu \cdot r_a$ (60) festgelegt; wir können also

$$\nu = \frac{\text{const}}{r_a}$$

setzen. Den Innenradius r_i setzen wir gemäß (24) gleich $q \cdot r_a$; mit konstantem q setzen wir also ein festes Verhältnis von r_i zu r_a voraus. Setzen wir nun diese Werte von ν und r_i unter Beachtung von (46) in (47) oder auch (47a) ein, so stellen wir fest, daß der Trennungseffekt bei gleichbleibender Materialbeanspruchung um so größer wird, je kleiner r_a ist. Das Ergebnis rührt davon her, daß bei konstanter Länge L, bei kleinem r_a und festgelegtem q auch $a = r_a - r_i = r_a \cdot (1-q)$ klein wird, so daß L/a [genauer $L/2a$, vgl. (45)], d. h. der Multiplikationseffekt oder die Anzahl der Trennstufen, vergrößert wird. Der in der einzelnen Trennstufe erzielte Einzeleffekt [von der Größe 2δ, vgl. (7), (7a)] ist auch hier bei Ausnutzung der

Materialfestigkeit und bei festgelegtem q stets derselbe, unabhängig von r_a.

Man könnte daraufhin versucht sein, beim Bau einer Röhrenzentrifuge von gegebener Länge L allgemein eine möglichst hohe Umlaufzahl ν bei entsprechend kleinem Durchmesser $2\,r_a$ anzustreben. Wir werden aber in den folgenden Abschnitten, in welchen auch der Zeitaufwand mit berücksichtigt wird, zeigen, daß eine solche Maßnahme im allgemeinen nicht zweckmäßig wäre.

5. Der Zeitbedarf.

Bereits S. 238ff. haben wir die Zeit abgeschätzt, welche für die Einstellung des stationären Endzustandes in einer aus vielen Kammern aufgebauten Trennvorrichtung notwendig ist. In Anlehnung an jene Überlegung ist es nicht schwierig, eine analoge Abschätzung auch für das jetzt vorliegende Problem durchzuführen. Zu diesem Zwecke benutzen wir sinngemäß das im vorausgehenden entworfene Bild über das Zustandekommen des Vervielfältigungseffektes in einer nicht unterteilten langgestreckten Kammer.

Eine solche Kammer ist schematisch unter Weglassung alles Unnötigen nochmals in Abb. 9 aufgezeichnet. Die in den Klammern neben der Ausgangskonzentration γ eingetragenen Zeichen γ_0 und γ_L sollen die Konzentrationen bedeuten, die nach Einstellung des stationären Endzustandes zu erwarten sind. Wir fassen das Problem wiederum ganz ähnlich auf wie an früherer Stelle, wo es sich um die Ermittlung der Zeit handelte, die erforderlich ist, um in einer ein ruhendes Gasgemisch enthaltenden Röhre einen praktisch vollständigen Konzentrationsausgleich durch Diffusion herbeizuführen. Wir haben dort gesagt, daß wir ein in der Röhre zur Zeit $t = 0$ vorhandenes Konzentrationsgefälle als praktisch verschwunden betrachten können, wenn die Zeit verstrichen ist, die ein Molekül des Gemisches im Mittel braucht, um einmal die größte Strecke, über welche sich der Konzentrationsausgleich zu erstrecken hat, durch Diffusion zurückzulegen. Ungeachtet der Tatsache, daß in dem jetzt betrachteten Fall gerade umgekehrt wie bei jener Röhre der Beginn des Prozesses durch Konzentrationsgleichheit und das Ende durch die Ausbildung eines Konzentrationsgefälles charakterisiert ist, werden wir in vollkommener Analogie die Einstelldauer des stationären Zustandes mit der Zeit τ identifizieren dürfen, die ein Gasteilchen im Mittel braucht, um in der Vorrichtung Abb. 9 den Weg L einmal zurück-

zulegen. Die Einstellung dieses Zustandes erfolgt nun allerdings nicht allein durch Diffusionsvorgänge; sie ist vielmehr innig verknüpft mit Konvektionsvorgängen, die einen wesentlichen Anteil am Teilchentransport nehmen. Trotzdem läßt sich, wie wir sogleich zeigen werden, die besagte Einstellzeit τ leicht finden auf Grund der früher gefundenen, zwischen Diffusions- und Konvektionszeit bestehenden Bedingung (40), die wir jetzt in Verbindung mit (13) und (15) oder (40a) zur Anwendung bringen wollen.

Wir fassen zu diesem Zweck ein Molekül ins Auge, welches sich zur Zeit $t=0$ in dem in Abb. 9 aufwärtsführenden Gasstrom an der Stelle z_1 befinden möge. Wir verfolgen sein Schicksal in aufeinanderfolgenden Zeitabständen von der Länge τ_D. Wegen $\tau_D = \tau_K = a/u_0$ wird das Molekül durch den Gasstrom im Verlaufe von τ_D Sekunden um das Stück a nach oben befördert. Wir vermögen jedoch nicht vorauszusagen, ob das Molekül nach Ablauf der Zeit τ_D im aufwärtsführenden Gasstrom verblieben ist, oder ob es durch Diffusion auf die rechte Seite der Vorrichtung gelangt ist. Wegen $\tau_D = a^2/2\,D$ ist nämlich die Zeit τ_D auch die Zeit, die das Molekül im Mittel braucht, um von der linken zur rechten vertikalen Wand des Hohlraumes Abb. 9 zu gelangen. Infolgedessen wird es nach Ablauf von τ_D Sekunden etwa gleich wahrscheinlich sein, daß wir das Molekül an einer Stelle z_2 oder an einer Stelle z_2' vorfinden. Dann aber ist es auch gleich wahrscheinlich, daß das Molekül im darauffolgenden Zeitabschnitt τ_D seine Reise um ein weiteres Stück a nach oben (nach z_3) fortsetzt bzw. daß es durch den abwärtsführenden Gasstrom um das Stück a nach einer Stelle z_1' hinuntergebracht wird. In einem dritten Zeitabschnitt τ_D würde sich das gleiche wiederholen usw. Im Endergebnis ist es also so, als ob wir gewissermaßen immer nach τ_D Sekunden würfelten und es dem Ergebnis des Würfelns überließen, ob die Weiterreise des Moleküls in einem weiteren Zeitabschnitt τ_D um ein Stück a nach oben oder nach unten fortgesetzt werden soll.

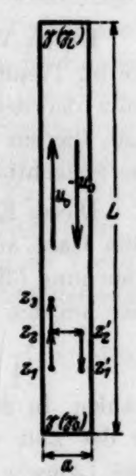


Abb. 9. Zur Ermittlung des Zeitaufwandes.

Würde das Molekül niemals umkehren, so wären insgesamt $n = L/a$ Schritte von der Länge a und der Dauer τ_D erforderlich, um das Molekül die Gesamtstrecke $L = n \cdot a$ zurücklegen zu lassen. In Wirklichkeit müssen wir indessen unter den beschriebenen Umständen

nicht n-mal, sondern einem bereits bei ähnlicher Gelegenheit angewandten Gesetz der Statistik wegen im Mittel n^2-mal würfeln, wenn das Molekül n Schritte in vorgegebener Richtung zurücklegen soll. Da jeder von den n^2 insgesamt erforderlichen Schritten τ_D Sekunden benötigt, so haben wir für die erforderliche Gesamtzeit

$$\tau_0 = \tau_D \cdot n^2 = \tau_D \cdot \frac{L^2}{a^2}$$

oder unter Berücksichtigung von (13)

$$\tau_0 = \frac{L^2}{2\,D}. \tag{51}$$

Durch Vergleich mit Gleichung (13) erkennen wir weiter, daß die im Trennschacht von der Länge L erforderliche Einstelldauer τ_0 trotz der dem Gase aufgeprägten Zirkulation genau gleich ist der Zeit, die ein Molekül benötigen würde, um in dem **ruhenden** Gase die Schachtlänge L durch reine Diffusion zurückzulegen.

Dieses Ergebnis ändert sich allerdings etwas, wenn wir für die dem Gase aufgeprägte Translationsgeschwindigkeit u nicht den in Gleichung (39) ermittelten Optimalwert u_0, sondern an seiner Stelle eine um den Faktor s größere Translationsgeschwindigkeit

$$u = s \cdot u_0$$

wählen. In diesem Falle werden die in Richtung des Gasstromes je in der Zeit τ_D zurückgelegten Einzelschritte anstatt der Länge a eine Länge $s \cdot a$ erhalten, und wir bekommen an Stelle von (51)

$$\tau_s = \tau_D \frac{L^2}{s^2 a^2} = \frac{1}{s^2} \cdot \frac{L^2}{2\,D}. \tag{51a}$$

Das Wesentliche an den Ergebnissen (51), (51a) ist die Tatsache, daß die Zeit, die die Einstellung des stationären Endzustandes in einer langgestreckten Kammer erfordert, mit dem Quadrate der Länge L der Kammer ansteigt, ganz ähnlich, wie wir früher durch das Ergebnis (22) zeigen konnten, daß die Einstellzeit bei einem System von Einzelkammern mit dem Quadrat der Kammernzahl Z anwächst. (Im Gegensatz zur Trennungsdauer war der Trennungsgrad nur der Länge L bzw. Kammernzahl Z selbst proportional.) **Die Erhöhung der Zirkulationsgeschwindigkeit um einen Faktor s wirkt sich, wie man aus (51a) ersieht, auf die Einstellzeit in derselben Weise aus, wie wenn man die Kammernlänge**

durch denselben Faktor s dividiert. Die Querausdehnung der Kammer hat auf die Größe der Einstellzeit keinen Einfluß.

6. Die Volumen- und Gewichtsmengenleistung.

a) Nachdem die Abhängigkeit der Einstelldauer τ_0 von der Länge L des Trennraumes geklärt ist, ist es eine einfache Aufgabe, auch die Volumen- oder Gewichtsmenge anzugeben, welche bei Dauerbetrieb von dem Apparat gerade noch verarbeitet werden kann. Analog zu der S. 240ff. gegebenen Betrachtung stellen wir fest: Einen dem stationären Endzustand ungefähr entsprechenden Trennungsgrad werden wir bei kontinuierlicher Erneuerung des Trennrauminhaltes dann erreichen, wenn die Zeit, innerhalb deren das im Raume enthaltene Gasvolumen V gerade einmal erneuert wird, gleich der Einstelldauer τ_0 ist. Es muß also das dem Raume pro Sekunde zugeführte (und in getrenntem Zustande entnommene) Gasvolumen $\dot{V}$ so groß sein, daß $\dot{V} \cdot \tau_0 = V$ ist. Nun ist $V = L \cdot F$, wenn $F = a \cdot b$ der Querschnitt des Trennschachtes, a dessen Breite, b die Tiefe $(2\,\pi r_m)$ und L dessen Länge ist. Für die zulässige Volumenleistung der Trennvorrichtung haben wir daher für den Fall optimaler Zirkulationsgeschwindigkeit u_0:

$$\dot{V} = \frac{V}{\tau_0}, \tag{52}$$

oder auch unter Benutzung der Beziehung (51):

$$\dot{V} = \frac{2\,D L F}{L^2} = 2\,D \frac{F}{L}. \tag{53}$$

Für den Fall erhöhter Zirkulationsgeschwindigkeit $(u = s \cdot u_0)$ wird entsprechend

$$\dot{V} = \frac{V}{\tau_s} \tag{52a}$$

bzw. unter Benutzung von (51a):

$$\dot{V} = 2\,D s^2 \frac{F}{L}. \tag{53a}$$

Auf Grund dieser Beziehungen ist also die mit der Trennvorrichtung erzielbare Volumenleistung $\dot{V}$ (die nicht mit der Konvektionsgeschwindigkeit u bzw. mit der Zirkulationsgeschwindigkeit $\dot{v}$ verwechselt werden darf) proportional dem Querschnitt F des Trennschachtes und umgekehrt proportional der Länge L desselben. Die anzuwendende Konvektionsgeschwindigkeit u dagegen ist [nach Gleichung

(39a)] von L unabhängig und umgekehrt proportional der Schachtbreite a[1]).

Hier tritt übrigens die bereits an früherer Stelle festgestellte Analogie der Trennvorrichtungen mit und ohne Unterteilung des Gesamtkammernraumes besonders deutlich zutage. Für die zwischen Volumenumsatz $\dot{V}$, Hohlraumvolumen und Zeitbedarf bestehenden Beziehungen bestätigt man diese sofort durch Vergleich von Gleichung (23) mit (52). Die Analogie erstreckt sich auch auf die Beziehung zwischen Volumenumsatz $\dot{V}$ und Zirkulationsgeschwindigkeit $\dot{v}$, wie in Anmerkung 1 näher ausgeführt ist.

Praktisch kann man die Ergebnisse (52) bis (53a), ähnlich wie es S. 240ff. für den Fall der Unterteilung in viele Einzelkammern geschah, in zweierlei Weise anwenden; man kann einmal die Trennung einer beliebig großen Gemischmenge kontinuierlich durchführen, oder aber an den Enden des Trennschachtes zwei größere Vorratsbehälter anschließen und deren fest gegebenen Inhalt allmählich zur größtmöglichen Entmischung bringen.

Im Falle kontinuierlichen Arbeitens stellt die durch (52) bis (53a) gegebene sekundliche Volumenmenge ungefähr das Maximum an Gasgemisch dar, welches man einer Kammer an einer passenden Stelle pro Sekunde zuführen darf, ohne daß die Gemische, die man an den Enden der Kammer gleichzeitig entnimmt, in ihrer Zusammensetzung weniger unterschieden werden, als es dem stationären Endzustand ohne Frischgaszuführung, wie er formelmäßig etwa durch (44) charakterisiert ist, entspricht.

Im zweiten Falle, also bei vorgegebener Gesamtgasmenge $V_{\text{ges.}}$ können die Formeln (52) bis (53a) gleichfalls benutzt werden. Hier wird man nach der Gesamtzeit $\tau_{\text{ges.}}$ fragen, die für die Einstellung

---

[1]) Aus Gleichung (53) erhält man für den Optimalfall $u = u_0$ wegen $\dot{v} = u_0 \cdot F/2$ und $u_0 = 2\,D/a$ [Gleichung (39a)]:

$$\dot{V} = 2\,D\,\frac{F}{L} = \frac{2\,D \cdot a}{L \cdot D} \cdot \dot{v} = \frac{2\,a}{L} \cdot \dot{v}\,.$$

Der Volumenumsatz $\dot{V}$ erreicht also (wenn $u = u_0$ ist) nur den Bruchteil $2\,a/L$ der in der Zeiteinheit zirkulierenden Gasmenge $\dot{v}$.

Wir bemerken dazu (vgl. Anm. 1, S. 241), daß wir eine analoge Feststellung bereits für den Fall des unterteilten Hohlraumes (Z Einzelkammern) machten, nur mit dem Unterschied, daß der entsprechende Bruchteil dort gleich $1/Z$ anstatt $2\,a/L$ ist. Die Äquivalenz dieser beiden Faktoren konnten wir bereits beim Vergleich der Multiplikationswirkungen der beiden Trennraumtypen feststellen [vgl. S. 260 Gleichung (45)].

des stationären Endzustandes in der Kammer einschließlich der an den Enden angeschlossenen Vorratsbehälter erforderlich ist. Wenn man sich an die Bedeutung der Beziehungen (53), (53a) erinnert, wird man erwarten

$$\tau_{\text{ges.}} = \frac{V_{\text{ges.}}}{\dot{V}}$$

und danach

$$\tau_{\text{ges.}} = \frac{1}{2D} \cdot \frac{L}{F} V_{\text{ges.}} \quad \text{und} \quad \tau_{\text{ges.}} = \frac{1}{2Ds^2} \cdot \frac{L}{F} V_{\text{ges.}}, \quad (54)\ (54\,\text{a})$$

je nachdem, ob $u = u_0$ oder $u = s \cdot u_0$ gesetzt wird. In diesen Formeln bedeutet $V_{\text{ges.}}$, um es zu wiederholen, das Gesamtvolumen, das sich im Trennschacht einschließlich der Vorratsbehälter befindet. In dem letzteren darf das Gas teilweise auch in kondensiertem Zustand vorliegen, vorausgesetzt, daß sich die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phase dort dauernd und rasch austauscht.

b) Einfluß des Gasdruckes. Ein größeres Interesse kommt der Frage zu, ob die Mengenleistung eines Trennschachtes vom Gasdruck abhängig ist. Diese Frage muß verneint werden auf Grund der bekannten Beziehungen, die zwischen der Gasdichte ϱ, dem Volumen V und dem Gewicht G einerseits, der Diffusionskonstanten D und dem Koeffizienten der inneren Reibung η andererseits bestehen. Es handelt sich um die Beziehung

$$G = \varrho \cdot V$$

und um die bei Gemischen von gleich großen und gleich schweren Molekülen, also namentlich Isotopengemischen ziemlich genau gültige Beziehung

$$D = \frac{\eta}{m(c_1 + c_2)} = \frac{\eta}{\varrho}. \quad (56)$$

Wir finden nämlich, indem wir diese Beziehungen in (53), (53a) einführen,

$$\frac{dV}{dt} \cdot \varrho = \frac{dG}{dt} = \dot{G} = 2D \cdot \frac{F}{L} \cdot \varrho = 2\eta \cdot \frac{F}{L} \quad (55)$$

bzw.

$$\dot{G}_s = 2\eta \cdot s^2 \frac{F}{L}, \quad (F = a \cdot b). \quad (55\,\text{a})$$

Hieraus folgt in der Tat, da η unabhängig vom Drucke ist, daß die Mengenleistung, ausgedrückt in Gewichtsmenge pro Zeiteinheit, also die Größe, auf welche es bei der präparativen Trennung von Gasgemischen ankommt, vom angewandten Gasdruck unabhängig ist. Ebenso ist auch der Trennungsgrad, da Δ nach Gleichung (7a) und (44) vom Gasdruck unabhängig ist, gegen Änderungen des Druckes unempfindlich. Diese Bemerkungen sind deshalb wichtig, weil man

daraus ersieht, daß es einesteils aussichtslos ist, eine Steigerung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens nach Menge oder nach Qualität durch Erhöhung des Gasdruckes zu versuchen, daß es anderenteils grundsätzlich aber auch möglich ist, Dampfgemische von besonders kleinem Druck, wie z. B. die Dämpfe von wenig flüchtigen Substanzen dem Trennprozeß mit gleichen Erfolgsaussichten zu unterwerfen.

7. Der Einfluß der Dimensionierung auf Mengenleistung und Trenngüte bei Zylinderzentrifugen.

a) Für eine weitere Diskussion des Einflusses der Apparateabmessungen knüpfen wir an die Beziehung (55) an. Wir setzen für den dort vorkommenden Kammernquerschnitt F unter Verwendung der in Abb. 6 benutzten Bezeichnungen:

$$F = (r_a^2 - r_i^2)\pi, \quad r_i = r_a - a \quad \text{oder} \quad F = 2\pi r_m a$$

und erhalten dann aus (55):

$$\dot{G} = 2\pi\eta \frac{r_a^2 - r_i^2}{L} = 4\pi\eta \frac{a}{L}\left(r_a - \frac{a}{2}\right) \tag{57}$$

und

$$\dot{G} = 4\pi\eta \frac{a r_m}{L}. \tag{58}$$

Andererseits haben wir für die Trenngüte, als deren Maß wir die Größe Δ in Gleichung (44) ansehen wollen, mit Gleichung (7a):

$$\Delta = \frac{L}{a} \cdot \delta = \frac{\pi^2 \nu^2 (M_1 - M_2)}{RT} (r_a^2 - r_i^2) \cdot \frac{L}{a}. \tag{59}$$

Wenn wir in Gleichung (57) und (59) noch das Radienverhältnis

$$q = \frac{r_i}{r_a} \tag{24}$$

einführen, erhalten wir weiter

$$\dot{G} = 2\pi\eta r_a^2 (1 - q^2) \cdot \frac{1}{L} \tag{57a}$$

und
$$\Delta = \frac{\pi^2 \nu^2 (M_1 - M_2)}{RT} r_a^2 (1 - q^2) \cdot \frac{L}{a} = \frac{\pi^2 \nu^2 (M_1 - M_2)}{RT} r_a (1 + q) \cdot L. \tag{59a}$$

Wenn wir zunächst ausschließlich nach den Möglichkeiten der Erzielung **großer Mengenleistungen** $\dot{G}$ fragen und dabei annehmen, daß die Länge L der Zentrifuge fest gegeben sei, so sehen wir aus Gleichung (57)und (57a), daß es, **unabhängig von der Umlaufzahl** ν**, das günstigste ist, den Außenradius** r_a **so groß wie möglich zu wählen.** Ist auf solche Weise auch r_a festgelegt, so bleibt als weitere Steigerungsmöglichkeit von $\dot{G}$ nur die Verkleinerung von r_i übrig. **Bei gegebenem Außenradius und bei gegebener Länge**

kann **daher ein Maximum der Mengenleistung nur dadurch herbeigeführt werden, daß der Innenzylinder im Durchmesser klein gehalten oder überhaupt fortgelassen wird.** Umgekehrt sieht man aus (57), (57a), daß die Mengenleistung auf Null absinkt, wenn r_i gegen r_a (q gegen 1) anwächst (Fall Abb. 8a).

Fassen wir andererseits ausschließlich die Trenngüte Δ ins Auge, so sagt uns Gleichung (59a), daß diese bei fest gegebener Länge L, ebenso wie die Mengenleistung $\dot{G}$ durch Vergrößerung des Außenradius r_a verbessert wird. Im Gegensatz zu $\dot{G}$ ist Δ außerdem von ν abhängig. Man muß also außer r_a auch ν möglichst groß machen. Ist ν und r_a festgelegt, so bleibt als weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Trenngüte noch die Variation des Radienverhältnisses q übrig. Diese wirkt sich jedoch, wie wir bereits an Hand von Abb. 8a, b feststellten und wie man aus Gleichung (59a) unmittelbar abliest, auf die Größe von Δ nur wenig aus, indem Δ, wenn q von 0 auf 1 wächst, nur um einen Faktor 2 verbessert wird. Das Radienverhältnis q wirkt sich also auf Δ viel schwächer aus als auf $\dot{G}$ und außerdem in entgegengesetztem Sinne.

Will man nun, wie es das praktische Interesse fordert, Mengenleistung und Trenngüte gleichzeitig möglichst groß machen, so wird man auf Grund der vorstehenden Diskussion des Einflusses von r_a, r_i, ν und $q = r_i/r_a$ auf $\dot{G}$ und Δ vermuten, daß die günstigste Gesamtwirkung dadurch erzielt wird, daß man den Außenradius r_a und die Umlaufzahl ν recht groß, den Innenradius r_i dagegen im Vergleich zu r_a klein macht.

Nun ist allerdings der Vergrößerung von r_a, wenn man nicht gleichzeitig die Umlaufzahl ν (und damit auch Δ!) verringert, eine Grenze gesetzt, die daher rührt, daß mit wachsendem r_a auch die Umfangsgeschwindigkeit $2\pi\nu r_a$ und damit die im äußeren Zylinder der Zentrifuge auftretende Zugspannung

$$S_a = 4\pi^2\nu^2 r_a^2 \varrho_M \tag{60}$$

erhöht wird. Diese darf natürlich der Zugfestigkeit des Materials (von der Dichte ϱ_M), aus welchem der Außenzylinder gefertigt ist, nicht überschreiten. Wir werden dieser durch die endliche Materialfestigkeit gegebenen Einschränkung in der weiteren Diskussion in der Weise Rechnung tragen, daß wir

$$\nu^2 r_a^2 = \frac{\mathfrak{S}_a}{4\pi^2\varrho_M} = K \tag{60a}$$

stets als konstant betrachten, daß wir uns also bei einer eventuellen Variation von r_a die Umdrehungszahl ν stets automatisch nachreguliert denken.

b) Wir fragen jetzt nach dem genaueren Wert, den man dem Radienverhältnis $q = r_i/r_a$ erteilen muß, damit der Mengenumsatz

$$\dot{G} = 2\pi\eta(1+q)(1-q)\frac{r_a^2}{L} \tag{57a}$$

unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Trenngüte ein Maximum wird. Dabei sei nun, wie gesagt, vorausgesetzt, daß $\nu^2 r_a^2$ bei allen Variationen konstant gehalten wird. Desgleichen sei über die Größe Δ nach Maßgabe einer bestimmten geforderten Trenngüte Δ' fest verfügt. Wir haben also neben (57a) noch die aus Gleichung (59a) und (60a) folgende Beziehung

$$\left.\begin{aligned}\Delta = \frac{\pi^2(M_1-M_2)}{RT}\nu^2 r_a^2(1+q)\frac{L}{r_a} &= \frac{\pi^2(M_1-M_2)}{RT}\cdot\frac{S_a}{4\pi^2\varrho_M}(1+q)\frac{L}{r_a}\\ &= K_1(1+q)\frac{L}{r_a} = \Delta',\end{aligned}\right\} \tag{61}$$

wobei in K_1 alle Größen, die wir nicht ändern wollen, zusammengefaßt sind. Aus Gleichung (61) ersehen wir, daß wir entweder L oder r_a noch fest vorgeben können, ohne daß die beabsichtigte Variation von q bei festem Δ' unmöglich würde.

Ist die Länge $L = L'$ vorgegeben, so wird r_a von q abhängig; durch Einsetzen von r_a aus Gleichung (61) in (57a) folgt dann

$$(\dot{G})_{L',\Delta'} = 2\pi\eta K_1^2(1+q)^3(1-q)\frac{L'}{\Delta'^2}; \tag{62}$$

ist dagegen $r_a = r_a'$ fest vorgegeben und L Funktion von q, so erhalten wir in analoger Weise

$$(\dot{G})_{r_a',\Delta'} = 2\pi\eta K_1(1+q)^2(1-q)\frac{r_a'}{\Delta'}. \tag{63}$$

Bilden wir $d\dot{G}/dq = 0$, so finden wir als Optimumsbedingung für $\dot{G}$ im Falle (62)

$$q = \frac{1}{2}, \qquad r_i = \frac{r_a}{2}, \tag{62a}$$

im Falle (63)

$$q = \frac{1}{3}, \qquad r_i = \frac{r_a}{3}. \tag{63a}$$

Die Ergebnisse (62a), (63a) besagen, daß die Gasmenge, die man in der Zylinderzentrifuge bei vorgegebener mechanischer Beanspruchung des äußeren Zylinders in zwei Anteile von vorgegebenem Trennungsgrad zerlegen kann, im Falle, daß auch die Länge L vor-

geschrieben ist, für das Radienverhältnis $q=1/2$, im Falle, daß anstatt L der Außenradius r_a vorgeschrieben ist, für $q=1/3$ ein Maximum wird. Wenn man also die Steigerung des Mengenumsatzes $\dot{G}$ im Rahmen des durch Variation von q Möglichen so vornimmt, daß die Trenngüte darunter nicht leidet, so wird man, wie erwartet, in jedem Falle, gleichgültig ob man diese Variation unter Konstanthaltung von L oder r_a vornimmt, auf q-Werte geführt, die zwischen 0 und 1 liegen.

Das Auftreten von zwei verschiedenen Optimumswerten $q=1/2$ bzw. $q=1/3$ rührt offenbar daher, daß wir einmal das Produkt $\dot{G}\cdot\Delta^2$, ein andermal $\dot{G}\cdot\Delta$ als Maßstab für die Beurteilung der Gesamtwirkung angewendet haben. Man erkennt das am besten in der Weise, daß man Gleichung (62) und (63) (jetzt für variables Δ und L bzw. r_a) in der folgenden Form anschreibt:

$$\dot{G}\cdot\Delta^2 = 2\,\pi\eta K_1^2\,(1+q)^3\,(1-q)L, \qquad (62\text{b})^{1)}$$

$$\dot{G}\cdot\Delta = 2\,\pi\eta K_1\,(1+q)^2\,(1-q)\,r_a. \qquad (63\text{b})^{1)}$$

Bei Ausdruck (62b), in welchem offenbar der Trenngüte (die durch großes q verbessert wird) ein relativ höheres Gewicht beigemessen ist, liegt das Optimum bei $q=1/2$, bei (63b) dagegen bei $q=1/3$.

Zu der vorstehenden Diskussion der Optimumswerte q muß allerdings gesagt werden, daß die praktische Auswirkung dieses Optimums recht gering ist. Betrachten wir z. B. den Fall Gleichung (63) (r_a und Δ fest gegeben), so stellen wir fest, daß der Ausdruck $(1+q)^2\,(1-q)$ mit den dazu gehörigen Extremwerten $q=1$, $q=1/3$, $q=0$ folgende Werte annimmt: 0, 32/27, 1. Der Vergleich der beiden letzten Werte lehrt, daß, wie zu erwarten war, der Fall des Optimums ($q=1/3$) von dem Falle, daß der Innenzylinder ganz fehlt ($q=0$) nur wenig, und zwar um den Faktor $32/27 \approx 1{\cdot}2$ verschieden ist. Dies würde jedoch immerhin soviel bedeuten, daß der Mengenumsatz $\dot{G}$ durch Einsetzen eines Innenzylinders mit Radius $r_i=r_a/3$ um den Faktor 1·2 gesteigert werden kann, und zwar ohne schädliche Nebenwirkung auf Trenngüte oder Materialbeanspruchung durch Fliehkräfte und sogar mit dem Vorteil, daß sich die Länge L der Zentrifuge dadurch ein wenig verkürzt [um den Faktor 3/4, wie man durch Einsetzen von $q=0$ bzw. $q=1/3$ in (61) feststellt].

Das Auftreten eines bei einem mittleren Wert r liegenden Optimums der Mengenleistung $\dot{G}$ bei gleichbleibender Trenngüte Δ hängt, wie gesagt, damit zu-

---

1) Um eine weitere Folgerung aus den Ergebnissen (62b), (63b) zu ziehen, bemerken wir dazu noch folgendes:

Wenn man $\dot{G}\Delta^2$ zum Maßstab für die Gesamttrennwirkung macht, so muß man die Länge L möglichst groß machen; auf die Größe von r_a kommt es dabei nicht an. Macht man dagegen $\dot{G}\Delta$ zum Maßstab, so kommt es auf L nicht an, dafür muß man dann aber den Außenradius r_a möglichst groß machen.

sammen, daß Δ im Gegensatz zu $\dot{G}$ mit wachsendem r_i nach Gleichung (47) in bestimmter Weise etwas ansteigt. Dieser Anstieg von Δ mit r_i kann, wie wir S. 265ff. an einem Beispiel gezeigt haben, unter veränderten Annahmen über das feinere Strömungsbild (z. B. Berührung der entgegengesetzt gerichteten Gasströme bei r_0 anstatt bei r_m) auch anders, als durch Gleichung (47) wiedergegeben ist, erfolgen z. B. gemäß Gleichung (47a). Das Optimum von $\dot{G}$ liegt dann natürlich nicht genau an der durch (62a) bezeichneten Stelle $r_i = r_a/2$, aber immer noch bei endlichen Werten von r_i. Wäre hingegen die Trenngüte Δ unter gewissen Bedingungen — die Existenz solcher kann durch die hier benutzte Theorie nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden — von r_i nicht oder sogar in umgekehrtem Sinne abhängig, läge das Optimum von $\dot{G}$ sicher bei $r_i = 0$, da dieses ja eindeutig dem Maximum von $\dot{G}$ bei Außerachtlassung der Trenngüte entspricht. Wir verzichten auf eine weitere Erörterung derartiger Feinheiten und halten uns für das Nachfolgende an das spezielle Ergebnis (62a), (63a).

c) Man kann sich nun die Frage stellen, wie groß man, wenn man zunächst nur das Radienverhältnis $q = r_i/r_a = q'$ [Gleichung (24)] fest (z. B. zu $q' = 1/3$) gewählt hat, die Außenabmessungen L und r_a einer Zylinderzentrifuge machen muß, damit die in der Sekunde verarbeitbare Menge eines bestimmten Gasgemisches, das in zwei um einen bestimmten Faktor $\gamma_0/\gamma_L = e^{\Delta'}$ [Gleichung (44)] verschiedene Fraktionen zerlegt werden soll, möglichst groß wird. Dabei setzen wir wieder voraus, daß das Produkt $r_a \cdot v$, d. h. die mechanische Beanspruchung des äußeren Zylinders durch die Fliehkräfte bei der Variation von r_a ungeändert bleibt [Gleichung (60a)].

Die gestellte Frage ist jetzt an Hand der Beziehungen (61) und (57a) leicht zu beantworten. Wir entnehmen nämlich Gleichung (61), daß mit der Festlegung $\Delta = \Delta'$ und $q = q'$ auch das Verhältnis Außenradius zu Länge

$$\frac{r_a}{L} = \frac{K_1(1+q')}{\Delta'} = K' \tag{61a}$$

festgelegt ist. Setzt man dieses in (57a) ein, so erhält man

$$(\dot{G})_{\Delta', q'} = 2\pi\eta(1+q')(1-q')K' r_a = K'' \cdot r_a . \tag{64}$$

Die Mengenleistung $\dot{G}$ steigt also proportional mit dem Außendurchmesser unbeschränkt an, und zwar ohne Verschlechterung der Trenngüte (Δ'), vorausgesetzt, daß gemäß den Nebenbedingungen $r_a = K' \cdot L$ [Gleichung (61a)] und $r_i = q' \cdot r_a$ mit der Vergrößerung von r_a zugleich auch L und r_i und damit, da $r_m = 1/2\,(r_a + r_i) = 1/2\, r_a\,(1+q')$ und $a = r_a - r_i = r_a(1-q')$ ist, überhaupt alle Abmessungen gemäß

$$r_a \sim L \sim r_i \sim r_m \sim a \tag{65}$$

proportional mit r_a vergrößert werden. Wir haben damit insgesamt das folgende Ergebnis erhalten:

Eine Steigerung der Gasgemischmenge, die sich in der Zeiteinheit in einer mit der maximalen Umlaufzahl laufenden und aus Zylindern von bestimmtem Radienverhältnis aufgebauten Zentrifuge in zwei im Mischungsverhältnis um einen bestimmten Betrag unterschiedene Anteile zerlegen läßt, kann unter Erhaltung des Entmischungsgrades nur in der Weise vorgenommen werden, daß die sämtlichen vorkommenden geometrischen Abmessungen der Zentrifuge um einen übereinstimmenden Faktor vergrößert werden. Die Mengenleistung steigt direkt proportional mit der so vorgenommenen allgemeinen Vergrößerung des Zentrifugenmodelles an.

8. Der Einfluß der Zirkulationsgeschwindigkeit.

Die Überlegungen des vorausgehenden 7. Abschnittes sind aufgebaut auf die Ergebnisse (48) und (55), d. h. es ist die Annahme zugrunde gelegt, daß das Gasgemisch in der Kammer immer mit der dem Optimum des Trennungsgrades entsprechenden Translationsgeschwindigkeit u_0 [Gleichung (39), (39a)] bewegt wird. Es ist nun interessant, zu überlegen, welche Folgen ein Abweichen von der Optimumsgeschwindigkeit u_0 nach sich zieht.

a) Wir beschreiben das Abweichen von u_0 dadurch, daß wir, wie S. 272,

$$u = s \cdot u_0$$

setzen. Den Einfluß auf den Trennungsgrad in einer Kammer von der Länge $z = L$ finden wir, indem wir den Exponenten in Gleichung (38a) mit $u = s \cdot u_0$ und $u_0 = 2D/a$ (39a) anschreiben:

$$\Delta_s = \frac{4\,\delta D u}{a^2 u^2 + 4 D^2} \cdot L = \delta \frac{L}{a} \cdot \frac{2s}{1+s^2} = \Delta_{s=1} \cdot \frac{2s}{1+s^2} \tag{66}$$

oder auch, indem wir die Anpassung an die speziellen Verhältnisse einer Zylinderzentrifuge im Anschluß an (48) vornehmen:

$$\Delta_s = 2\,\varepsilon L r_m \cdot \frac{2s}{1+s^2} = \Delta_{s=1} \cdot \frac{2s}{1+s^2}. \tag{67}$$

Man sieht, daß man mit $s = 1$ die früher in (44) und (48) berechneten Effekte wiedererhält. Mit $s = 1$ nimmt, wie es sein muß, der Bruch in (66) und (67) seinen größten Wert an.

Wesentlich anders wird die Mengenleistung $\dot{G}$ durch s beeinflußt. Diese steigt nämlich, wie man aus

$$\dot{G}_s = 2\,\eta \frac{F}{L} s^2 = \dot{G}_{s=1} \cdot s^2 \qquad (F = a \cdot b) \tag{55a}$$

oder im Anschluß an (57) und (58) aus

$$\dot{G}_s = 4\,\pi\eta \frac{a(r_a - a/2)}{L} \cdot s^2 \tag{57b}$$

und

$$\dot{G}_s = 4\,\pi\eta \frac{a r_m}{L} \cdot s^2 \tag{58a}$$

ersieht, mit wachsendem s stark an, und zwar, wie man durch Vergleich mit Gleichung (66), (67) feststellt, stärker als der Effekt Δ_s vermindert wird. Das letztere macht den Fall $s > 1$ sehr interessant, während der Fall $s < 1$ demgegenüber nicht interessiert, weil mit kleiner werdendem s sowohl Δ als auch $\dot{G}$ klein wird.

Wir kombinieren jetzt Gleichung (66) mit (55a) bzw. (67) mit (58a) und erhalten so die Beziehungen

$$\dot{G}_s \cdot \Delta_s = 2\,\eta\delta \cdot \frac{F}{a} \cdot \frac{2\,s^3}{1+s^2} \qquad (F = a \cdot b) \tag{68}$$

bzw.

$$\dot{G}_s \cdot \Delta_s = 8\,\pi\eta\varepsilon \cdot a r_m^2 \cdot \frac{2\,s^3}{1+s^2} \qquad \left(r_m = r_a - \frac{a}{2}\right), \tag{69}$$

die im Grenzfalle sehr großer Werte von s, also für $u \gg u_0$ übergehen in

$$(\dot{G}_s \cdot \Delta_s)_{s \gg 1} = 4\,\eta\delta \cdot \frac{F}{a} \cdot s\left(1 - \frac{1}{s^2}\right) \approx 4\,\eta\delta \cdot \frac{F}{a} \cdot s = 4\,\eta\delta \cdot b \cdot s \tag{68a}$$

und

$$\left.\begin{aligned}(\dot{G}_s \cdot \Delta_s)_{s \gg 1} &= 16\,\pi\eta\varepsilon \cdot a r_m^2 \cdot s\left(1 - \frac{1}{s^2}\right) \approx 16\,\pi\eta\varepsilon \cdot a r_m^2 \cdot s \\ &= 16\,\pi\eta\varepsilon \cdot a\left(r_a - \frac{a}{2}\right)^2 \cdot s.\end{aligned}\right\} \tag{69a}$$

Diese Beziehungen besagen, daß das Produkt $\dot{G}_s \cdot \Delta_s$ (Mengenleistung mal Trenngüte) mit wachsendem s unbeschränkt, und zwar für große s proportional mit s anwächst. Dabei kommt es außerdem auf die radialen Abmessungen (r_a, r_m, a) und auf das Quadrat der Umlaufzahl ν an [δ und ε sind nach (7a) bzw. (46) proportional ν^2], während die Länge L des Rotationskörpers auf $\dot{G}_s \cdot \Delta_s$ keinen Einfluß hat[1]).

---

[1]) Die Feststellung, daß $\dot{G}_s \cdot \Delta_s$ von L nicht abhängt [Gleichung (68), (69)] gilt allgemein, also auch für den Optimumsfall $s = 1$, für welchen wir eine entsprechende Bemerkung bereits im Anschluß an Gleichung (63b) anbrachten.

Soll jedoch die durch Vergrößerung von s nach Gleichung (68a), (69a) erzielbare Leistungssteigerung allein der Menge $\dot{G}_s$ zugute kommen, die Trenngüte Δ_s aber konstant gehalten werden, so ist dieses z. B. in der Weise möglich, daß man mit s (unter Konstanthaltung aller übrigen Größen) die Länge der Vorrichtung vergrößert. Die Vergrößerung von L mit s müßte dabei, wie man Gleichung (66) oder (67) entnimmt, proportional mit $(1+s^2)/2\,s$ bzw. im Grenzfalle großer s proportional mit s erfolgen, wie man durch Grenzwertbildung in Gleichung (66) und (67) erkennt:

$$\Delta_{s\gg 1} = \frac{2\,\delta}{a}\cdot\frac{L}{s}\left(1-\frac{1}{s^2}\right) \approx \frac{2\,\delta}{a}\cdot\frac{L}{s} = \frac{2\,\Delta_{s=1}}{s} \tag{66a}$$

und

$$\Delta_{s\gg 1} = 4\,\varepsilon r_m \frac{L}{s}\left(1-\frac{1}{s^2}\right) \approx 4\,\varepsilon r_m\cdot\frac{L}{s} = \frac{2\,\Delta_{s=1}}{s}. \tag{67a}$$

Die Gleichungen besagen, daß die Trenngüte Δ_s für $s\gg 1$ proportional mit s absinkt, daß man dieses Absinken aber vermeiden kann, indem man die Länge L (oder, falls im besonderen δ auch von a unabhängig ist, L/a) proportional mit s vergrößert.

Bilden wir jetzt noch durch Vereinigung der Gleichungen (66) mit (68) bzw. (67) mit (69)

$$\dot{G}_s\cdot\Delta_s^2 = 2\,\eta\delta^2\cdot\frac{F}{a^2}\cdot L\cdot\frac{4\,s^4}{(1+s^2)^2} = 2\,\eta\delta^2\,\frac{b}{a}\cdot L\cdot\frac{4\,s^4}{(1+s^2)^2} \tag{70}$$

bzw.

$$\dot{G}_s\cdot\Delta_s^2 = 16\,\pi\eta\varepsilon^2\cdot a r_m^3\cdot L\cdot\frac{4\,s^4}{(1+s^2)^2} = 16\,\pi\eta\varepsilon^2\cdot a\left(r_a-\frac{a}{2}\right)^3\cdot L\cdot\frac{4\,s^4}{(1+s^2)^2} \tag{71}$$

und vollziehen auch hier den Übergang zu großen Werten von s, so haben wir:

$$(\dot{G}_s\cdot\Delta_s^2)_{s\gg 1} = 8\,\eta\delta^2\cdot\frac{F}{a^2}\cdot L = 8\,\eta\delta^2\,\frac{b}{a}\cdot L \tag{70a}$$

bzw.

$$(\dot{G}_s\cdot\Delta_s^2)_{s\gg 1} = 64\,\pi\eta\varepsilon^2\cdot a r_m^3\cdot L = 64\,\pi\eta\varepsilon^2\cdot a\left(r_a-\frac{a}{2}\right)^3\cdot L. \tag{71a}$$

Daraus ersehen wir, daß, falls man das Produkt $\dot{G}_s\cdot\Delta_s^2$ zum Maßstab der Gesamttrennleistung macht, diese bei $s\gg 1$ von s, also von der Zirkulationsgeschwindigkeit unabhängig wird, dafür aber proportional mit L anwächst[1]). Falls gewünscht wird, daß bei Verlängerung des Rotationskörpers ausschließlich $\dot{G}_s$ erhöht wird, Δ_s aber konstant bleibt, so können

[1]) Das letztere gilt, wie man (70), (71) entnimmt, allgemein und wurde für $s=1$ ($u=u_0$) bereits an Gleichung (62b) festgestellt.

wir dieses im Falle $s \gg 1$, wie gesagt [vgl. Gleichung (66a) oder (67a)], in der Weise erreichen, daß wir s proportional mit L vergrößern.

Damit haben wir das überraschende Ergebnis gefunden, daß bei Anwendung großer Zirkulationsgeschwindigkeiten ($u \gg u_0$) die in der Zeiteinheit umgesetzte Gasmenge ohne Einbuße an Trenngüte grundsätzlich beliebig dadurch gesteigert werden kann, daß cet. par. die Länge L der Trennvorrichtung in gleichem Maße wie die Größe $s = u/u_0$, d. h. also die Zirkulationsgeschwindigkeit gesteigert wird. Daß die Mengenleistung nach Gleichung (68) und Gleichung (70) außerdem durch Vergrößerung des Trennschachtquerschnittes F bzw. der Schachttiefe b erhöht wird, bietet hingegen gegenüber einem früheren Ergebnis [Gleichung (55)] nichts Neues. Wir werden auf (68), (70) bei späterer Gelegenheit in Zusammenhang mit einigen Ausführungen über die Gastrennung durch Thermodiffusion zurückkommen (Anm. 2, S. 308). Der Einfluß der Schachtbreite a wird bei Schwerefeldern, da dann δ selbst noch eine Funktion von a ist, zweckmäßig nicht an (70) diskutiert. Hierfür ist indessen Gleichung (71), (71a) bzw. auch Gleichung (69a) in ausgezeichneter Weise geeignet.

c) Man ersieht aus den Gleichungen (71a) und (69a) sofort, daß für $\dot{G}(a) \cdot \Delta^2(a)$ und für $\dot{G}(a) \cdot \Delta(a)$ Optima existieren. Deren Lage ergibt sich durch Bildung von $\partial(\dot{G}_s \cdot \Delta_s^2)/\partial a = 0$ bzw. $\partial(\dot{G}_s \cdot \Delta_1)/\partial a = 0$ zu

$$a = \frac{1}{2} r_a \qquad \text{bzw.} \qquad a = \frac{2}{3} r_a,$$

was identisch ist mit dem Ergebnis (62a), (63a), welches für den Fall gewonnen wurde, daß mit der Translationsgeschwindigkeit $u = u_0$ anstatt mit $u = s \cdot u_0$ gearbeitet wird. Auch bei großen Zirkulationsgeschwindigkeiten wird man also das Radienverhältnis $q = r_i/r_a$ der beiden Zylinder mit Vorteil gleich 1:2 bzw. gleich 1:3 machen, wenn man $\dot{G}_s \cdot \Delta_s^2$ bzw. $\dot{G}_s \cdot \Delta_s$ zu einem Optimum machen will.

d) Zu der S. 280 (Abschnitt c) für den Fall der Optimumsgeschwindigkeit $u = u_0$ [Gleichung (39a)] untersuchten Frage, wie der Mengenumsatz $\dot{G}$ erhöht werden kann, wenn Trenngüte [$\Delta = \Delta'$, Gleichung (61)], Radienverhältnis ($q = q'$) und mechanische Materialbeanspruchung [$r_a^2 v^2 = K$, Gleichung (60a)] fest gegeben sind, sei der Vollständigkeit halber bemerkt, daß sich die dort durchgeführte Überlegung in völlig analoger Weise auch auf den Fall übertragen

läßt, daß anstatt mit u_0 mit der Translationsgeschwindigkeit $u_s = s \cdot u_0$ gearbeitet wird. Bei der Durchführung der Rechnung muß nur an Stelle von $\Delta_{s=1}$ das aus Gleichung (66), an Stelle von $\dot{G}_{s=1}$ das aus Gleichung (55a) zu entnehmende Δ_s bzw. $\dot{G}_s$ genommen werden, und man stellt dann bald fest, daß dadurch lediglich an die Stelle der in Gleichung (61a) und (64) vorkommenden Konstanten K' und K'' andere Konstante treten (die sich von K', K'' um die Größe s enthaltende Faktoren unterscheiden).

Das früher durch die Proportionalitäten (65) in Verbindung mit Gleichung (64) zum Ausdruck gebrachte Ergebnis: Vergrößerung der sämtlichen geometrischen Abmessungen einer Zylinderzentrifuge um einen übereinstimmenden Faktor bewirkt, daß bei gleichbleibender Materialbeanspruchung durch Fliehkräfte der Umsatz $\dot{G}$ um den angewandten Faktor vergrößert wird, ohne daß dadurch die Trenngüte verändert würde — dieses Ergebnis ist somit allgemein, d. h. für beliebige Zirkulationsgeschwindigkeiten $u_s = s \cdot u_0$ gültig. Man wird also wiederum im Interesse einer möglichst großen Leistungssteigerung auf große Gesamtabmessungen der Zentrifuge geführt. Ist man in dieser Weise an eine gewisse praktisch erreichbare Grenze gekommen, so bleibt für eine weitere Steigerung von $\dot{G}$ theoretisch nur noch die Möglichkeit der gemeinsamen Steigerung der Größe s, d. h. der Zirkulationsgeschwindigkeit, und der Länge L der Zentrifuge unter Konstanthaltung von L/s (und der Drehzahl) übrig, eine Möglichkeit, die bereits im Anschluß an Gleichung (70a), (71a) Erwähnung fand.

e) Die vorstehenden Überlegungen mögen durch einen kurzen Hinweis auf den Raumbedarf ergänzt werden. Erfolgt die Erhöhung des Umsatzes $\dot{G}$ einer Zylinderzentrifuge, wie zuletzt besprochen, durch gleichzeitige Erhöhung der Rotorlänge und Zirkulationsgeschwindigkeit, also ohne Änderung des Durchmessers (und der Drehzahl), so steigt das Arbeitsvolumen nur proportional mit $\dot{G}$ an. Wird jedoch die Umsatzsteigerung durch die beschriebene allgemeine Vergrößerung des Rotors (unter passender Verminderung der Drehzahl) herbeigeführt, so steigt das Arbeitsvolumen, wie man sieht, proportional mit der 3. Potenz des Umsatzes $\dot{G}$ an. Die Folgerungen, die sich daraus für die praktische Festlegung der geometrischen Abmessungen von Zentrifugenrotoren ergeben, sind im wesentlichen durch technische Gesichtspunkte bedingt und sollen daher an dieser Stelle nicht weiter besprochen werden.

IV. Vergleich der Zentrifugenmethode mit der Trennung von Gasgemischen im Temperaturgefälle.

1. Die Analogie hinsichtlich des Multiplikationsprinzips.

a) Wenn wir den Gang der Entwicklung der im III. Kapitel beschriebenen Theorie des hier behandelten Multiplikationsprinzips in großen Zügen überblicken, so sehen wir, daß als Ausgangspunkt die Tatsache gedient hat, daß unter gewissen Voraussetzungen (Schwerefeld) in einem in einen Hohlraum eingeschlossenen Gasgemisch kleine, durch eine Größe $2\,\delta$ charakterisierbare Entmischungen hervorgebracht werden können, die für eine praktische Verwertung zu Zwecken der Gastrennung im allgemeinen viel zu gering sind. Es wurde dann gezeigt, daß eine grundsätzlich beliebige Vervielfältigung des Trennungseffektes $2\,\delta$ dadurch herbeigeführt werden kann, daß viele solcher Hohlräume aneinander angeschlossen werden und daß die in jedem Einzelhohlraum anfallenden Gemische in bestimmter Weise in die jeweiligen Nachbarhohlräume übergeführt werden. Auf diese Weise entstand ein Kammernsystem, wie es in den Abb. 2, 3, 4 dargestellt ist. Schließlich wurde noch ein weiterer Schritt getan. Er gipfelte in dem Nachweis, daß man grundsätzlich die gleiche Vervielfältigung des Effektes auch dadurch erzielen kann, daß man im wesentlichen unter Erhaltung des vorher als zweckmäßig erkannten Strömungsbildes die Zwischenwände zwischen den Einzelhohlräumen fortläßt und dem so entstehenden Gesamthohlraum eine langgestreckte Gestalt gibt, wie es die Abb. 6, 7, 9 andeuten.

Aus diesem Überblick geht klar hervor, daß von den eigentlichen Ursachen, die eine praktisch interessierende, zu größeren Entmischungsgraden führende Gaszerlegung ermöglichen, nichts in die Theorie des Verfahrens aufgenommen ist außer der Feststellung, daß in jedem Hohlraum ein kleiner Trennungseffekt, den wir mit $2\,\delta$ bezeichnet und durch (9) definiert haben, zur Verfügung steht. Es ist dabei gleichgültig, wie der Effekt $2\,\delta$ im einzelnen zustande kommt, ob er, wie im vorigen angenommen, durch ein starkes Schwerefeld oder etwa durch ein Temperaturgefälle oder durch sonst eine Wirkung hervorgebracht wird.

Aus diesem Grunde behalten die Ergebnisse des Abschnittes II und III dieser Mitteilung, sofern nicht die besonderen, auf einer Zentrifuge auftretenden Verhältnisse eine ausdrückliche Berück-

sichtigung (z. B. durch Einführung von Radiengrößen r oder der Umlaufzahl ν in die Formeln) erfahren haben, ihre volle Gültigkeit auch in dem Fall, daß der Effekt nicht auf Wirkungen eines künstlich hervorgebrachten Schwerefeldes (Gravitationsdiffusion), sondern auf Wirkungen eines Temperaturgefälles (Thermodiffusion) zurückzuführen ist. Insbesondere bleiben die Angaben über die erreichbaren Anreicherungsgrade und Mengenleistungen sowie über die zweckmäßig zu wählenden Strömungsgeschwindigkeiten unverändert erhalten.

Von dieser Tatsache werden wir im folgenden Gebrauch machen, indem wir einige interessante Folgerungen daraus ableiten werden, die speziell für die Gastrennung durch Thermodiffusion Interesse besitzen[1]). Diese ist bekanntlich neuerdings von verschiedener Seite experimentell und theoretisch stark bearbeitet worden[2]). Die äußerlich kaum erkennbare Ähnlichkeit dieses Verfahrens mit der Zentrifugenmethode wird besonders deutlich, wenn wir das thermische Verfahren in seine Bestandteile zergliedern und sie dann, ähnlich wie es eingangs dieses Kapitels mit der Zentrifugenmethode geschah, in drei Etappen wieder aufbauen.

b) Ein derartiger Aufbau läßt sich am einfachsten durch die drei schematischen Abb. 10, 11 und 12 charakterisieren. Diese drei bildlichen Darstellungen bedürfen wohl keiner ausführlichen Erläuterung, da die Analogie zu dem Fall eines Schwerefeldes (Abb. 1, Abb. 2, 3, 4 und Abb. 6, 7, 9) von selbst in die Augen springt. Der einzige wesentliche Unterschied besteht darin, daß wir anstatt zweier, von einer Drehachse verschieden weit entfernter Kammernbegrenzungen jetzt

---

[1]) Über die auf das thermische Verfahren bezüglichen Ausführungen der folgenden Abschnitte wurde im Mai 1939 im Chemischen und Physikalischen Kolloquium der Universität Kiel durch H. Martin vorgetragen. Einige wesentliche Teile des Vortrages sind von W. Walcher in dem Beitrag „Isotopentrennung" in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. XVIII (1939) S. 208 übernommen und damit, in gegenseitigem Einverständnis, vorläufig veröffentlicht worden.

[2]) K. Clusius und G. Dickel, loc. cit. G. Dickel und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 50 und vorangehende Mitteilungen. Vgl. auch unter anderem K. Brewer und A. Bramberg, Physic. Rev. (A) 55 (1939) 590. W. Groth und P. Harteck, Naturwiss. 28 (1940) 47 und vorausgehende Arbeiten. R. Fleischmann, Physik. Z. 41 (1940) 14; genauere theoretische Behandlung des Gebietes: L. Waldmann, Naturwiss. 27 (1939) 230. W. van der Grinten, Naturwiss. 27 (1939) 317. W. H. Furry, R. Clark Jones und L. Onsager, Physic. Rev. 55 (1939) 1085.

jeweils zwei auf verschiedenen Temperaturen T_k und T_w gehaltene Kammerwände haben. In Abb. 12 ist die aus Abb. 11 durch Weglassen der Zwischenwände hervorgehende langgestreckte Kammer

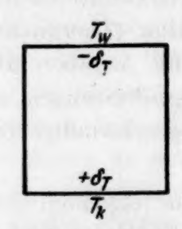


Abb. 10. Thermodiffusionszelle.

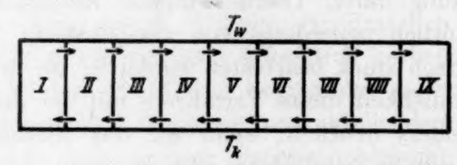


Abb. 11. Nebeneinanderschaltung mehrerer Thermodiffusionszellen zwecks Erzielung eines Multiplikationseffektes.

Abb. 12. Thermischer Trennschacht.

aufrechtstehend gezeichnet, weil dadurch der vorhandene Temperaturunterschied zugleich in besonders einfacher Weise zur Erzeugung der durch Pfeile angedeuteten Strömung ausgenutzt wird.

2. Vergleich der Wirksamkeiten im Einzeleffekt.

Die in einer Einzelkammer (Abb. 10) auftretenden Trennungseffekte $2\,\delta$ werden selbstverständlich von den in einer Zentrifuge (Abb. 1) auftretenden zahlenmäßig verschieden sein, desgleichen als unmittelbare Folge davon [vgl. z. B. die vorigen Ergebnisse (21) S. 236 oder (44) S. 259] die nach Anwendung des Multiplikationsverfahrens zu erwartenden Gesamteffekte Δ. Die Unterschiede, die beim Einzeleffekt ($2\,\delta$) zu erwarten sind[1]), sollen hier kurz erörtert werden.

a) Wir vergleichen zu diesem Zwecke die Aussagen, welche die Theorie[2]) für die Einzeleffekte bei der Thermodiffusion einerseits, der Gravitations-

---

[1]) Vgl. auch die vergleichende Übersicht bei W. Walcher, Isotopentrennung, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. XVIII (1939) S. 220. [2]) Vgl. z. B. G. Chapman, Philos. Mag. 38 (1919) 182, daselbst weitere Literaturangaben.

diffusion andererseits für ein Gemisch zweier Isotope liefert. Es handelt sich um die Aussagen

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)_{\mathrm{Gl.}} = -k_T \frac{\partial \ln T}{\partial x} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x}\right)_{\mathrm{Gl.}} = k_g \frac{\partial \ln p}{\partial x}.$$

Da die Konzentration der schweren Teilchen (Masse m_1) von der Koordinate x, in deren Richtung das Temperaturgefälle bzw. das Schwerefeld wirkt, nur wenig abhängt, sind hierin die Größen k_T und k_g als Konstante anzusehen, so daß wir haben:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{k\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{w\,\mathrm{Gl.}} &= k_T \ln \frac{T_w}{T_k} \\ \text{und} \qquad \gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}} &= k_g \ln \frac{p_a}{p_i}. \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

Hierin bedeuten $\gamma_{k\,\mathrm{Gl.}}$ und $\gamma_{w\,\mathrm{Gl.}}$ ($\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}}$ und $\gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}$) in vollständig analoger Weise die Konzentrationen, die an der kalten und warmen (äußeren und inneren) Wand nach Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes anzutreffen sind. Die Konstante k_T hat, wenn die Teilchenmassen wenig verschieden sind, die Größe

$$k_T = \frac{17}{3} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\gamma_1 \gamma_2}{9{\cdot}15 - 8{\cdot}25\,\gamma_1 \gamma_2},$$

während

$$k_g = \frac{\gamma_1 \gamma_2 (m_1 - m_2)}{\gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2}$$

ist. Da wir auch jetzt wieder nur den Fall betrachten wollen, daß die erste Teilchensorte sich in einem großen Überschuß der zweiten Sorte befindet, so haben wir weiter, indem $\gamma_1 = \gamma$ klein und $\gamma_2 \approx 1$ wird, angenähert

$$k_T \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \cdot \gamma$$

und

$$k_g \approx \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot \gamma.$$

Wenn wir jetzt die früher zugrunde gelegte Definition (9) oder (28a) des Trennungseffektes $2\,\delta$ mit den soeben angeschriebenen Werten von k_T und k_g in (72) vergleichen und zugleich die Voraussetzung $m_1 \approx m_2$ berücksichtigen, erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \frac{\gamma_{k\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{w\,\mathrm{Gl.}}}{\gamma} &= 2\,\delta_T = \frac{2}{3} \cdot \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \ln \frac{T_w}{T_k} \approx \frac{1}{3}\,\frac{m_1 - m_2}{m_2} \ln \frac{T_w}{T_k} \\ \text{und} \qquad \frac{\gamma_{a\,\mathrm{Gl.}} - \gamma_{i\,\mathrm{Gl.}}}{\gamma} &= 2\,\delta = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \ln \frac{p_a}{p_i}. \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

Auf Grund dieser Gegenüberstellung darf man also erwarten, daß der Einzeleffekt im Schwerefeld demjenigen im Temperaturgefälle von vornherein um einen Faktor 3 überlegen ist, wenn man annimmt, daß innerhalb der in beiden Fällen experimentell bequem zugänglichen Grenzen die in (73) stehenden Logarithmen ungefähr übereinstimmende Werte besitzen werden. Daß diese Annahme bei Gasen von mittelgroßem Molekulargewicht mitunter tatsächlich ziemlich gut zutrifft, entnimmt man dem S. 223 behandelten Zahlenbeispiel, wenn man mit der Umlaufzahl ν bis an die durch die Materialfestigkeit gezogene Grenze, das ist in diesem

Falle (bei Verwendung besten Stahles) das 2- bis 3fache des dort angenommenen Wertes $\nu = 330$ tatsächlich herangeht und als Gasgemisch z. B. ein Sauerstoff–Stickstoff-Gemisch ($M_1 = 32$, $M_2 = 28$) zugrunde legt. Aus (4a) erhalten wir dann mit $m_2 = m_{(N_2)} = 28/N_L$ (Stickstoff im Überschuß), wenn wir ν vorsichtshalber nur auf $330 \cdot 2{\cdot}35 = 775$[1]) Umdrehungen in der Sekunde steigern,

$$\ln \frac{p_a}{p_i} = 1{\cdot}21 \quad \text{oder} \quad \frac{p_a}{p_i} = 3{\cdot}35 .$$

Mit dem gleichen Wert für das Temperaturverhältnis T_w/T_k folgt dann bei einer unteren Temperatur T_k von 300° eine obere vom Betrage

$$T_w = 1120° \text{ abs. oder } t_w \approx 850° \text{ C.}$$

Mit einer derartigen oberen Temperatur wird aber auch für das thermische Verfahren die Grenze des praktisch Möglichen im allgemeinen tatsächlich erreicht sein.

b) Es sieht demnach so aus, als ob man allgemein mit einer Effektverschlechterung um einen Faktor von der ungefähren Größe 3 beim Übergang von der Druckdiffusion zur Thermodiffusion rechnen müsse. Dieses trifft indessen, wie erwähnt, nur für Gase von mittelgroßem Molekulargewicht zu. Es ist in diesem Zusammenhang sehr wesentlich, daß das Temperaturverhältnis T_w/T_k nicht, wohl aber das Druckverhältnis p_a/p_i vom Molekulargewicht abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist auf Grund der Annahme, daß die erste Molekülsorte der zweiten nur in kleiner Menge beigegeben ist, durch (4a) gegeben ($p_2 = p_{2i} = p_i'$, $p_{2a} = p_a$). Wir haben somit

$$\ln \frac{p_a}{p_i} = \frac{2\pi^2 \nu^2 m_2 (r_a^2 - r_i^2)}{kT}$$

und (73) geht daher über in

$$\left.\begin{aligned} 2\,\delta_T &\approx \frac{1}{3}\,\frac{m_1 - m_2}{m_2} \ln \frac{T_w}{T_k} \\ 2\,\delta &\approx (m_1 - m_2)\,\frac{2\pi^2 \nu^2 (r_a^2 - r_i^2)}{kT}, \end{aligned}\right\} \qquad (73\,\text{a})$$

wobei wir übrigens in der zuletzt angeschriebenen Gleichung das frühere Ergebnis (7a) wiedererhalten haben.

Die Gegenüberstellung (73a) läßt deutlich einen weiteren, sehr wesentlichen Vorzug der Zentrifugenmethode erkennen. Er besteht darin, daß der Effekt δ im Schwerefeld nur von der Differenz ($m_1 - m_2$), aber nicht von der Größe des Molekulargewichtes selbst abhängt, während der Effekt δ_T im Temperaturgefälle mit zunehmendem Molekulargewicht des zu trennenden Stoffes immer kleiner wird. Es folgt daraus, daß die mit den beiden Methoden erzielbaren Trennungseffekte bei Gasen von niedrigem Molekulargewicht ähnliche Größe besitzen können, daß sich aber das Verhältnis der Effekte bei hohen Molekulargewichten zugunsten der Zentrifugenmethode verschiebt.

---

[1]) Diese Umlaufzahl entspricht in dem betrachteten Beispiel einer Umfangsgeschwindigkeit $2\pi\nu r_a = 4{\cdot}9 \cdot 10^4$ cm/sec, wie sie heute mit besten Stahlsorten durchaus erreicht werden kann.

Um ein Beispiel zu geben, betrachten wir die Aufgabe, zwei um 2 Einheiten im Atomgewicht verschiedene Bleiisotope zu trennen. Das Blei liege als Bleitetraäthyl (Molekulargewicht 323) vor. Das ist eine Verbindung, die bei Zimmertemperatur merklich flüchtig ist (Siedepunkt unter 19 mm Druck 91° bis 92°). Mit den im vorigen Beispiel benutzten Zahlen ($r_a = 10$ cm, $r_i = 3$ cm, $\nu = 775$ Umdr./sec, $T_k = 300°$, $T_w = 1120°$ abs.) erhalten wir dann aus (73a)

$$2\,\delta_T = \frac{1}{3}\,\frac{2}{323}\ln\frac{1120}{300} = 0.0025,$$

$$2\,\delta = 2\,\frac{2\,\pi^2\cdot 775^2\cdot 91}{1.37\cdot 10^{-16}\cdot 300\cdot 6.06\cdot 10^{23}} = 0.09.$$

Das Beispiel zeigt, daß die Zentrifuge unter Umständen den 35fachen Einzeleffekt des thermischen Verfahrens zu liefern vermag. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, daß man die in dem Beispiel beim thermischen Verfahren angenommene obere Temperatur von 850° C nur in seltenen Fällen, insbesondere nicht bei Stoffen wie Bleitetraäthyl, wird anwenden können. Zu dieser Tatsache, die eine weitere Verminderung der Größe δ_T bewirkt, kommt hinzu, daß kompliziertere Stoffe größeren Molekulargewichts im allgemeinen sehr kleine Dampfdrucke haben. Auf die Folgen, die sich daraus für die praktische Anwendung des thermischen Verfahrens ergeben, kommen wir etwas später (S. 295) kurz zu sprechen.

3. Die Apparatdimensionierung beim thermischen Verfahren.

Beim Clusiusschen Trennrohrverfahren, bei welchem an Stelle von zwei sich gegenüberstehenden Wänden ein in einem gekühlten Rohr ausgespannter Heizdraht verwendet wird, sowie bei allen diesem Verfahren nachgebildeten Methoden (z. B. auch zur Behandlung von flüssigen Gemischen) wird der für die Multiplikation des Einzeleffektes erforderliche Stoffumlauf durch die *Erdschwere* veranlaßt. Das ist eine Tatsache, die diesen Verfahren ein besonderes Gepräge gegenüber der Zentrifugenmethode verleiht, bei welcher, wie früher gezeigt wurde, in dieser Hinsicht eine größere Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten besteht. Im besonderen ist es hier infolge der gegenüber der Erdbeschleunigung g vieltausendfach größeren Zentrifugalbeschleunigung g^* fast unter allen Umständen leicht möglich, die z. B. nach der Optimumsbedingung (40) zu fordernde Zirkulationsgeschwindigkeit des Gasgemisches hervorzubringen. Für das thermische Verfahren trifft das nicht zu, wie aus der folgenden einfachen

Überlegung hervorgeht. Es zeigt sich im besonderen, daß man im Falle einer langgestreckten Kammer (Abb. 12) im allgemeinen an die Wahl von ganz bestimmten Schachtbreiten a gebunden ist, wenn das Maximum der Anreicherung erzielt werden soll.

a) Wir betrachten eine Kammer vom Typus Abb. 12 und fragen nach der Breite a, die man der Vorrichtung erteilen muß, damit die Optimumsbedingung (40): $\tau_D = \tau_K$ erfüllt wird. Die durch Pfeile angedeutete Strömung kommt durch die Verschiedenheit der Gasdichten in der Nähe der warmen und kalten Wand (Temperaturunterschied $T_w - T_k = \Delta T$) zustande. Im Sinne unserer bisherigen Vereinfachungen nehmen wir an, daß die entgegengesetzt gerichteten Gasströme sich in der Mitte des Schachtes berühren, daß also dieselbe Strömung resultiert, wie wenn sich dort eine dünne feste Scheidewand befände. Auf der kalten Seite dieser Wand von der Temperatur

$$T_m = \frac{1}{2}(T_k + T_w) = T_k + \frac{\Delta T}{2} = T_w - \frac{\Delta T}{2}$$

habe das Gasgemisch die mittlere Temperatur $\overline{T}_k = T_m - (\Delta T)/4$, auf der anderen Seite $\overline{T}_w = T_m + (\Delta T)/4$, und dementsprechend seien die Gasdichten beiderseits der gedachten Wand zufolge den Beziehungen

$$p = \frac{nRT}{v} = \frac{n \cdot M \cdot RT}{v \cdot M} = \varrho \frac{RT}{M}$$

angenommen zu

$$(\varrho)_k = \frac{p \cdot M}{R(T_m - \Delta T/4)} \quad \text{und} \quad (\varrho)_w = \frac{p \cdot M}{R(T_m + \Delta T/4)}.$$

Die in den beiden Schachthälften zwischen dem oberen und unteren Ende auftretenden Druckunterschiede sind dann, solange das Gas nicht strömt,

$$(\Delta p)_k = g \cdot (\varrho)_k \cdot L \quad \text{und} \quad (\Delta p)_w = g \cdot (\varrho)_w \cdot L$$

und die für die Zirkulation insgesamt zur Verfügung stehende Antriebskraft pro 1 cm Länge wird annähernd gleich sein

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{(\Delta p)_k - (\Delta p)_w}{L} = g((\varrho)_k - (\varrho)_w) = \frac{g p M}{2 R} \cdot \frac{\Delta T}{T_m^2 - (\Delta T/4)^2}. \tag{74}$$

Nun strömt bei laminarer Strömung — diese ist hier immer vorausgesetzt — zwischen zwei im Abstand a' gehaltenen ebenen Begrenzungen von der Länge L' pro Sekunde und Schachttiefe 1 gerechnet eine Gasmenge aus, die unter Vernachlässigung aller Kor-

rekturen, insbesondere auch der für die Kompressibilität des Gases, die Größe

$$\dot{v} = \frac{\Delta p}{12\,\eta\, L'}\, a'^3$$

besitzt. Indem wir durch den Plattenabstand a' dividieren, erhalten wir daraus eine mittlere Konvektionsgeschwindigkeit

$$\bar{u} = \frac{\dot{v}}{a'} = \frac{\Delta p}{12\,\eta\, L'}\, a'^2. \tag{75}$$

Das gesuchte Ergebnis finden wir jetzt unter Heranziehung der Optimumsbedingung (40), (40a) sofort, indem wir berücksichtigen, daß wir in dem betrachteten Fall (Abb. 12) für die Größen $\bar{u}$, a' und L' in (75) die Werte u_0, $a/2$ und $2\,L$ setzen müssen. Es ist dann

$$\frac{a^2}{2\,D} = \tau_D = \tau_K = \frac{a}{u_0} = \frac{a}{\frac{\Delta p}{24\,\eta\, L}\left(\frac{a}{2}\right)^2},$$

und unter Mitverwendung von (74) folgt daraus:

$$a^3 = \frac{192}{g} \cdot \frac{\eta \cdot D}{(\varrho)_k - (\varrho)_w} = \frac{384 \cdot R}{g\,M} \cdot \frac{\eta\, D}{p} \cdot \frac{T_m^2 - (\Delta T/4)^2}{\Delta T}.$$

Da die Größen η und D von der Temperatur abhängen, darf diese Beziehung nur für gegen T_m kleine Werte von ΔT angewendet werden. Wir erhalten dann für den zur Erzeugung einer optimalen Konvektionsgeschwindigkeit u_0 anzuwendenden Wandabstand $a = a_0$ die Größe

$$a = a_0 = \sqrt[3]{\frac{384\,R}{g\,M} \cdot \frac{\eta\, D}{p} \cdot \frac{T_m^2}{\Delta T}}\,^{1)}. \tag{76}$$

Für größere Werte von ΔT werden wir den optimalen Wandabstand nur noch abschätzen können, und zwar in der Weise, daß wir für den Reibungskoeffizienten η, der gegenüber der Diffusionskonstanten D verhältnismäßig weniger stark von der Temperatur abhängig ist, einen mittleren Wert η_m bei der Temperatur T_m setzen und den Einfluß der Temperatur auf D unter Benutzung der hier im allgemeinen gültigen Beziehung (56) wie folgt berücksichtigen:

$$D = \overline{D} = \overline{\left(\frac{\eta}{\varrho}\right)} \approx \eta_m \cdot \overline{\left(\frac{1}{\varrho}\right)} = \eta_m \frac{R\,T_m}{M\,p}.$$

[1]) Eine genauere Theorie von L. WALDMANN, loc. cit., liefert ein mit (76) bis auf eine kleine Abweichung im Zahlenfaktor identisches Ergebnis. Hierin ist eine Bestätigung dafür zu erblicken, daß die hier stets benutzten einfachen theoretischen Voraussetzungen auch in quantitativer Hinsicht zu weitgehend richtigen Ergebnissen führen.

Die optimale Schachtbreite wird dann

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{384}{g} \cdot \left(\frac{\eta_m \cdot R}{M \cdot p}\right)^2 \cdot \frac{T_m^3}{\Delta T}}, \qquad (77)$$

wobei der Faktor $\sqrt[3]{1-(\Delta T)^2/(4\,T_m)^2}$, da $(\Delta T)/(4\,T_m)$ bei höchsten Temperaturen höchstens gleich 1/2, also die Wurzel mindestens gleich $\sqrt[3]{3/4} \approx 1$ wird, angesichts der angewandten Näherungen wie in (76) fortgelassen worden ist.

b) Aus den Formeln (76) und (77) geht das eingangs hervorgehobene unterscheidende Merkmal hervor, daß beim thermischen Verfahren im Gegensatz zum Zentrifugenverfahren zu jedem z. B. durch den Dampfdruck der Substanz bei der Arbeitstemperatur gegebenen Druck p ein günstigster Wandabstand a_0 gehört, sofern über die Größe der Temperaturdifferenz ΔT bereits verfügt ist. Der Unterschied wird noch deutlicher, wenn wir einmal das Analogon zu (77) anschreiben für den Fall, daß der Antrieb des Gases nicht durch die Erdschwere, sondern durch ein Zentrifugalfeld wie in dem S. 248 mitbehandelten Fall des gegen die Rotationsachse schräg gestellten Trennschachtes (koaxiale Konusse anstatt Zylinder) erfolgt. An Stelle von g tritt dann in (77) das g^* für das Zentrifugalfeld, außerdem aber noch multipliziert mit dem Kosinus des Winkels α, um welchen jetzt die Längsachse des Trennschachtes gegen die Richtung des Schwerefeldes geneigt ist (Abb. 13). Wir haben also $g^* \cdot \cos\alpha$, oder, wenn α nahe gleich 90° und somit die Neigung $\beta = \pi/2 - \alpha$ gegen die Rotationsachse klein wird,

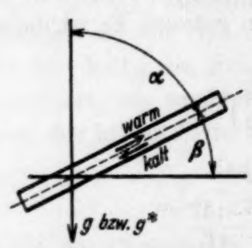


Abb. 13. Einfluß einer Neigung der Richtung des Trennschachtes gegen die Richtung des Schwerefeldes.

$$g^* \cos\alpha = g^* \sin\beta \approx g^* \beta \ (\beta \text{ klein})$$

und an Stelle von (77) kommt

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{384}{g^* \beta} \cdot \left(\frac{\eta_m \cdot R}{M \cdot p}\right)^2 \cdot \frac{T_m^3}{\Delta T}} \quad \text{(Zentrifuge).} \qquad (78)$$

Da bei der Ultrazentrifuge $g^* \approx 10^5\,g$ ist, so sieht man, daß β sehr klein, z. B. gleich 10^{-2}, entsprechend 0·57°, gemacht werden kann und daß dann trotzdem noch ein Faktor 10^3 unter dem Bruchstrich stehen bleibt, den man natürlich leicht durch Verminderung von ΔT

oder p nach Belieben kompensieren kann, falls a_0 vorgegeben ist. Die Möglichkeit der Verminderung von ΔT bedeutet so viel, daß man bei der Zentrifuge auf alle Fälle mit kleineren Temperaturdifferenzen für den Antrieb der Gaszirkulation — sofern man diese überhaupt auf solche Weise hervorbringen will — auskommt, was gegenüber dem thermischen Verfahren den ökonomischen Vorteil einer beträchtlichen Energieersparnis bietet. Wir kommen auf diesen Punkt in den beiden folgenden Abschnitten nochmals genauer zurück. Daß man anstatt ΔT auch den Druck p stark vermindern darf, bedeutet andererseits, daß man bei der Zentrifuge auch bei Substanzen, die nur einen kleinen Dampfdruck besitzen, keine grundsätzlichen Schwierigkeiten hinsichtlich der praktischen Erfüllbarkeit von Beziehung (78) zu erwarten hat. Extrem kleine Drucke können nämlich durch entsprechende Erhöhung der Temperaturdifferenz in weiten Grenzen ausgeglichen werden, wobei man dann übrigens, wie beiläufig erwähnt sei, unter Umständen noch einen gewissen Nutzen hinsichtlich des Trenneffektes aus der Tatsache ziehen kann, daß in diesem Fall zu dem Schwerefeldeffekt ($2\,\delta$) noch der allerdings meist wesentlich kleinere Thermodiffusionseffekt ($2\,\delta_T$) hinzutritt.

c) Beim thermischen Verfahren ist demgegenüber ΔT allein die den Effekt bestimmende Größe; die Festlegung von ΔT wird daher unter allen Umständen allein unter diesem Gesichtspunkt erfolgen müssen. Will man also Substanzen mit kleinen Dampfdrucken dem Trennprozeß unterwerfen, so bleibt, damit Gleichung (77) erfüllt bleibt, nur übrig, die Schachtbreite a_0 entsprechend zu vergrößern. Um eine ungefähre Vorstellung von den sich aus (77) ergebenden Schachtbreiten zu vermitteln, sei als Beispiel angenommen, daß Luft von Atmosphärendruck zwischen Schachtwänden von $T_w = 900°$, $T_k = 300°$ getrennt werden soll. Dann ist $T_m = 600$, $\Delta T = 600$, und wir erhalten mit $p = 10^6$, $M = 30$; $\eta_m = 3 \cdot 10^{-4}$; $R = 8{\cdot}3 \cdot 10^7$; $g = 981$ für $a_0 \approx 0{\cdot}45$ cm. Für eine Substanz von hohem Molekulargewicht, z. B. $M = 200$, die sich ohne Zersetzung auf 200° C erhitzen läßt, würde sich cet. par. ein optimaler Plattenabstand von ungefähr 0·1 cm, also von derselben Größenordnung errechnen. Verhältnismäßig groß ist indessen der Einfluß des Druckes; wie man Gleichung (77) entnimmt, muß a_0, wenn der Dampfdruck der Substanz, wie es häufig vorkommt, z. B. nur $^1/_{1000}$ Atm. beträgt, um den Faktor 100 gegenüber dem Fall $p = 1$ Atm.

vergrößert werden, d. h. man kommt dann auf Plattenabstände von der Größenordnung eines Dezimeters. Damit nimmt aber die Gesamtapparatur bei Stoffen mit niedrigem Dampfdruck verhältnismäßig große Dimensionen an, denn eine Vergrößerung des Abstandes a_0 erfordert ja, wenn der Multiplikationseffekt, der nach Gleichung (44) durch das Verhältnis L/a_0 gegeben ist, nicht verringert werden soll, eine ebensolche Vergrößerung der Länge L der Vorrichtung. Man kommt also, insbesondere wenn es sich dabei um Stoffe von hohem Molekulargewicht, also von kleinem Einzeleffekt $2\,\delta_T$ handelt, leicht auf unbequeme Apparatabmessungen, weil dann nach Gleichung (44) die Länge L, um die Kleinheit von $2\,\delta_T$ zu kompensieren, mit der nachteiligen Nebenwirkung einer Verminderung der Mengenleistung G gemäß Gleichung (55) weiterhin vergrößert werden muß.

In diesem Zusammenhang darf allerdings nicht verschwiegen werden, daß hinsichtlich der experimentellen Durchführung das thermische Verfahren den Vorzug der Einfachheit besitzt. Die Vorbereitungen nämlich, die zur Aufstellung einer ruhenden, beispielsweise 25 m hohen thermischen Trennvorrichtung von entsprechender Querausdehnung bzw. Vielzahl von Rohren erforderlich sind, sind geringer als die Vorbereitungen zum Bau etwa einer nur 1 m langen Röhrenzentrifuge, die nach dem Gesagten unter Umständen die gleiche Leistungsfähigkeit wie die angenommene thermische Vorrichtung hat. Das liegt natürlich zum großen Teil daran, daß einerseits die Technik des Ultrazentrifugenbaues noch wenig entwickelt ist und daß andererseits das Arbeiten mit behelfsmäßig zusammengestellten Vorrichtungen bei Versuchen mit extrem starken Schwerefeldern nicht in Frage kommt. Im nachfolgenden Abschnitt wird ein weiterer Gesichtspunkt, nämlich die Ökonomie beider Trennprozesse, beleuchtet. Das Ergebnis dieser Betrachtung wird die Befassung mit dem Zentrifugenverfahren trotz der erheblichen experimentellen Schwierigkeiten gerechtfertigt erscheinen lassen.

4. Der Energiebedarf beim thermischen und beim Zentrifugenverfahren.

a) Wir sehen zunächst vom Multiplikationseffekt ab und betrachten, um das Wesentliche klar zu sehen, lediglich die Einzeleffekte. Wir stellen uns also zwei einfache Hohlräume ohne Gaszirkulation vor, von denen der eine, wie in Abb. 14 schematisch angegeben ist, eine Thermodiffusionszelle darstellt; der andere sei auf einer Ultrazentrifuge angebracht. Beide Zellen werden lediglich durchströmt von je einem Gasstrom, der durch die Rohre a, b zugeführt und durch c und d unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen wieder entnommen wird. Wir fragen nach der in den beiden Fällen erforderlichen Energiezufuhr. Von den technischen Unzulänglichkeiten des Experiments, also von Wärmeverlusten durch man-

gelnde thermische Isolation bzw. von Reibungsverlusten in Lagern usw. sehen wir dabei ab. Die Zentrifuge sei bereits auf die erforderliche Umlaufzahl gebracht. Die warme z. B. elektrisch geheizte Wand werde ausschließlich durch den prinzipiell unvermeidlichen Wärmestrom gekühlt, welchen das in der Zelle befindliche zu trennende Gas

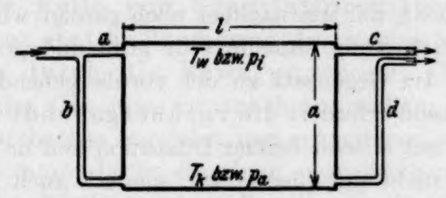


Abb. 14. Schematische Darstellung zur Abschätzung des Nutzeffektes des thermischen und des Zentrifugenverfahrens.

durch Wärmeleitung und Konvektion bewirkt. Wir können dann den Gesamtvorvorgang in die folgenden mit energetischen Äußerungen behafteten Einzelvorgänge zerlegen, und zwar bei der Thermodiffusion:

1. Wegführung der Wärme durch das aus Rohr *c* ausströmende Gas.
2. Wärmeleitung von der warmen zur kalten Wand.
3. Reibungsverluste.

Demgegenüber haben wir bei der Zentrifuge (Gravitationsdiffusion):

1. Vorübergehende isotherme Kompression des durch die Rohre *b* und *d* zu- und weggeführten Gases.
2. Vorübergehende Beschleunigung der durchgesandten Gasmenge.
3. Reibungsverluste.

Die zuletzt unter 3 genannten Aufwendungen für die Überwindung von Reibungswiderständen sind, wenn man von der Erhöhung der inneren Reibung mit der Temperatur absieht, in den beiden betrachteten Fällen identisch und außerdem so gering, daß wir sie außer acht lassen dürfen. Anders verhält es sich mit den Vorgängen 1 und 2, bei deren näherer Betrachtung sich wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Verfahren ergeben.

Die Wegführung von Wärme von der erwärmten Zellenwand erfolgt beim Thermodiffusionsverfahren dadurch, daß das durch *c* entströmende Gas auf die Temperatur T_w erhitzt ist und somit pro Mol die Wärmemenge $C_p \cdot (T_w - T_k)$ (C_p = Molwärme bei

konstantem Druck) wegführt. Der Betrag der auf solche Weise nutzlos weggeführten Wärme läßt sich grundsätzlich stark vermindern, wenn man das durch c entweichende Gas dem durch a eintretenden Gas entgegenführt, also Wärmeaustausch herbeiführt. Praktisch wird man dieses Prinzip allerdings kaum anwenden können, außerdem lohnt es auch nicht, da, wie nachher noch gezeigt wird, der Wärmeverbrauch durch Leitung ohnehin sehr groß und grundsätzlich unvermeidlich ist. Im Gegensatz zu der vorübergehenden Erwärmung bei Thermodiffusion erfordert die vorübergehende Kompression des Gases in b mit anschließender Dilatation in d im Fall der Gravitationsdiffusion nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch einen nur verschwindend kleinen Energieaufwand. Es ist, um thermische Effekte zu vermeiden, nicht einmal erforderlich, daß die Rohre b und d zwecks Austausches der Kompressions- und Dilatationswärme nebeneinander vorbeigeführt werden, es genügt, für guten Wärmekontakt von b und d mit der auf der gleichen Temperatur gehaltenen Umgebung zu sorgen.

Noch stärkere Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der unter 2 genannten Teilvorgänge. Um eine Gasmenge von der Größe des Rauminhaltes $l \cdot a$ der betrachteten Zelle (Abb. 14) (Ausdehnung senkrecht zur Zeichenebene gleich 1) dem thermischen Prozeß zu unterwerfen, ist, wie wir sahen, erforderlich, daß sich besagte Gasmenge während $\tau_D = a^2/2\,D$ Sekunden [vgl. Gleichung (13)] in der Zelle Abb. 14 aufhält. Während dieser Zeit strömt eine Wärmemenge

$$Q = \lambda \frac{l}{a} (T_w - T_k) \tau_D \qquad (79)$$

(λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Gases) über den Weg a von der heißen zur kalten Wand (Flächeninhalt $= l$) über. Wenn 1 Mol Gas behandelt werden soll, muß der Zelleninhalt — für 0° C und Atmosphärendruck gerechnet — $22400/a \cdot l$ mal erneuert und dementsprechend auch die Dauer des Prozesses um denselben Faktor verlängert werden. Der Wärmebedarf für 1 Mol Gas beträgt daher unter Vernachlässigung der Wärmeausdehnung des Gases und Benutzung von (79) und (13) ungefähr

$$Q \frac{22400}{l \cdot a} = \frac{22400}{a^2} (T_w - T_k) \cdot \lambda \cdot \tau_D = \frac{22400}{2\,D} (T_w - T_k) \cdot \lambda \text{ cal/Mol.}$$

Wir finden beispielsweise mit den Zahlen $\lambda = 0{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$ und $D = 0{\cdot}2$ für Luft von Atmosphärendruck $\approx 3\,(T_w - T_k)$ cal/Mol, einen Betrag, der in allen denkbaren Fällen die Größenordnung richtig trifft

und sich im allgemeinen auf einige hundert cal belaufen wird. Ein Vergleich mit dem Ausdruck $C_p \cdot (T_w - T_k)$ (in unserem Zahlenbeispiel ist $C_p = 7$) lehrt, daß die Wärmeverluste durch Gaskonvektion und diejenigen durch Leitung in der einfachen Kammer Abb. 14 der Größenordnung nach gleich sind. Einen analogen Energieverbrauch im Falle von Gravitationsdiffusion, etwa in der Form einer steten Bremsung des umlaufenden Zentrifugenkörpers durch die Bewegungen des Gases, gibt es nicht. Wenn das Gas, wie wir annehmen wollen, dem Rotationskörper in der Drehachse zugeführt und entnommen wird, so ist nicht einzusehen, wie durch die im einzelnen zwar erfolgenden Beschleunigungen der Gasmoleküle bei ihren Bewegungen in radialer Richtung infolge von Konvektion oder Diffusion im stationären Zustand irgendwelche mechanischen Wirkungen auf den Rotationskörper ausgeübt werden können. Im Mittel bleibt nämlich die Verteilung der Molekülmassen dauernd erhalten.

Es sieht demnach so aus, wie wir jetzt zusammenfassend feststellen können, daß beim thermischen Verfahren zumindest für die Deckung der Leitungsverluste recht erhebliche Energiebeträge aufgebracht werden müssen, daß aber bei der Gastrennung im Schwerefeld im Grenzfalle idealer Verhältnisse (Fehlen von Reibungsverlusten aller Art) scheinbar überhaupt keine Energiezufuhr erforderlich ist. Das letztere ist indessen nicht exakt richtig, und zwar um so weniger, je größer die durch das Schwerefeld herbeigeführte Entmischung ist. Erreicht diese merkliche Beträge, so sind die in den Rohren *b* und *d* (Abb. 14) auftretenden maximalen Druckunterschiede $(p_a - p_i)$, weil das durch *d* entströmende Gemisch eine höhere Dichte (mittleres Molekulargewicht) angenommen hat, nicht identisch. Vielmehr ist es dann so, daß das Druckgefälle im Schwerefeld gemäß Gleichung (4) oder (4a) im Rohr *d* gegenüber *b* etwas vergrößert ist und das Gemisch daher aus *d* unter einem etwas kleineren Druck entnommen werden muß, als die Zufuhr zu den Rohren *a*, *b* erfolgt war. Um also, wie wir ursprünglich gefordert haben, die Entmischungsprodukte unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen zu erhalten, unter denen das Ausgangsprodukt vorlag, ist noch eine kleine Druck-Volumen-Arbeit zur Kompression des Endproduktes auf den Anfangsdruck zu leisten, und wir ersehen daraus, daß auch bei der Zentrifugenmethode in der Tat

ein — im Vergleich zur Thermodiffusionsmethode allerdings recht kleiner — Energiebetrag in Erscheinung tritt, der grundsätzlich nicht zu umgehen ist. Aus thermodynamischen Gründen muß das ja auch so sein, da die reversibel durchgeführte Entmischung eines unter dem Drucke p stehenden Gemisches aus zwei idealen Gasen (Partialdrucke p_1 und p_2) einen Arbeitsaufwand erfordert, wenn die reinen Komponenten 1 und 2 schließlich unter dem Druck p vorliegen sollen. Dieser Arbeitsaufwand hat bei vollständiger Entmischung von 1 Mol in n_1 und n_2 Mole die Größe $n_1 RT \ln p/p_1 + n_2 RT \ln p/p_2$, das ist beispielsweise für $n_1 = n_2 = 1/2$, $p_1 = p_2 = p/2$ und $T = 300°$ gleich 410 cal. Dieser Betrag ermäßigt sich in Wirklichkeit auf einige wenige Calorien, wenn man berücksichtigt, daß die Entmischung in einer einfachen Vorrichtung Abb. 14 nur höchst unvollständig ist. Auf der anderen Seite wird es durch die vorstehende Betrachtung, die hier nicht im einzelnen verfolgt werden soll, erklärlich, warum im Falle der Thermodiffusion bei einer gleichfalls nur äußerst geringen Entmischung trotzdem eine so beträchtliche Energiezufuhr von einigen hundert Calorien (vgl. S. 298) erforderlich ist. Beim Wärmeübergang von der warmen zur kalten Zellenwand handelt es sich um einen typisch irreversiblen Vorgang, während ein Zentrifugalfeld einschließlich der darin sich einstellenden Gasgleichgewichte in reversibler Weise hervorgebracht werden kann.

b) Praktische Wichtigkeit erlangen die im vorausgehenden festgestellten Unterschiede, wenn wir daraus, wie es jetzt geschehen soll, die Folgerungen für den Fall ziehen, daß eine praktisch interessierende stärkere Entmischung durch Anwendung des Multiplikationsprinzipes herbeigeführt wird. Nach den früheren Ausführungen wird dieses dadurch erreicht, daß eine größere Anzahl Z von den in Abb. 14 dargestellten Kammern (eventuell unter Weglassung der entstehenden Zwischenwände) aneinander angefügt werden und daß das Gasgemisch außerdem in der früher beschriebenen Weise in Umlauf gesetzt wird.

Wir entnehmen der Beziehung (22), daß die Einstellzeit τ des Endzustandes sich in diesem Falle auf das Z^2fache der Einstellzeit τ_D in einer Einzelkammer erhöht. (Das nämliche gilt bis auf einen hier unwesentlichen Zahlenfaktor auch für den Fall, daß die Einzelkammern nicht mehr durch Zwischenwände voneinander abgegrenzt sind.) Handelt es sich um ein System von Thermodiffusionszellen, so geht von der warmen zur kalten Seite des Systems während der genannten Einstellzeit τ insgesamt eine Wärmemenge über von dem

durch (79) angegebenen Betrag Q, multipliziert mit der Zahl der Kammern Z und mit dem Faktor Z^2 wegen der Erhöhung der Einstellzeit von τ_D auf τ. Der Wärmeverbrauch durch Leitung erhöht sich somit auf $Q \cdot Z^3$. Wenn man nun bedenkt, daß Z im Interesse einer wirksamen Trennung im allgemeinen recht groß, z. B. gleich 100 gewählt werden muß, so kann man daraus ermessen, welch große Wärmemengen durch Heizung bei diesem Verfahren aufzuwenden sind[1]). Sie sind so groß, daß wir die bei den praktischen Versuchen an den Enden des Systems, wo die Umlenkung des Gasstromes erfolgt, noch hinzukommenden, S. 297 unter 1 genannten Verluste durch Konvektion, die hier gleichfalls, aber nicht in gleichem Maße wie die reinen Leitungsverluste verstärkt sind (Faktor Z^2), demgegenüber vernachlässigen können.

Diesem ungeheuer großen Energieverbrauch zur Deckung des Wärmetransports durch reine Wärmeleitung im Gas haben wir beim Zentrifugenverfahren nach den vorausgehenden, an Hand der Abb. 14 angestellten Überlegungen keinen Energiebetrag von auch nur ähnlicher Größenordnung gegenüberzustellen. Es sei denn, daß die Gaszirkulation auf thermischem Wege durch Temperaturdifferenzen von der Größe der beim thermischen Verfahren üblichen veranlaßt wird; S. 295 haben wir indessen darauf hingewiesen, daß die hierfür in Frage kommenden Temperaturdifferenzen allgemein klein sind.

Aus allem dürfen wir den Schluß ziehen, daß der Energieaufwand beim thermischen Verfahren unvergleichlich höher ist als beim Zentrifugenverfahren, bei welchem man dem aus thermodynamischen Gründen erforderlichen Mindestaufwand nahekommen sollte. Es versteht sich, daß das letztere bei den wirklichen Versuchen nur in beschränktem Umfange gelingen wird, da mit einigen unumgänglichen Verlusten bei dem erforderlichen Gasumlauf, vor allem aber mit erheblichen Reibungsverlusten im Antrieb und in den Lagern des Rotationskörpers sowie in der diesen umgebenden Atmosphäre gerechnet werden muß. Aus solchen Gründen dürfte die Überlegenheit der Zentrifugenmethode hinsichtlich des Nutzeffektes nicht ganz so groß sein, wie es zunächst scheinen möchte. Mit dem Hinweis, daß indessen die rein

[1]) Clusius und Dickel (loc. cit.) haben für die von ihnen ausgeführte Trennung der Chlorisotopen im Trennrohr einen Nutzeffekt von $9 \cdot 10^{-9}$ errechnet.

technisch bedingten Verluste durch geeignete Maßnahmen grundsätzlich fast beliebig gesenkt werden können, beschließen wir diese vergleichenden Betrachtungen und legen uns im nachfolgenden Abschnitt noch die das thermische Verfahren allein betreffende Frage vor, ob unter Umständen durch gewisse Abwandlungen dieses Verfahrens eine Erhöhung des Nutzeffektes erzielt werden kann.

5. Versuch einer Herabsetzung des Energiebedarfs beim thermischen Verfahren.

Auf Grund der Ergebnisse des vorausgehenden Abschnittes werden wir bei den nachfolgenden Überlegungen für die Beurteilung des Energiebedarfes beim thermischen Verfahren ausschließlich die Wärmemengen zugrunde legen, die infolge der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches zwischen den bei verschiedenen Temperaturen gehaltenen Begrenzungen übergehen.

a) Einfluß des Druckes. Wir betrachten zunächst eine einfache Kammer ohne Zwischenwände, wie sie in Abb. 12 dargestellt ist, und setzen voraus, daß das Gasgemisch stets mit der hinsichtlich der Größe des Trennungsgrades optimalen Translationsgeschwindigkeit u_0 zirkuliert. Durch die Beziehung (55) S. 275 ist bereits festgestellt worden, daß die Gemischmenge, die in einer solchen Trennvorrichtung bei der Geschwindigkeit u_0 in der Zeiteinheit entmischt werden kann, unabhängig ist von dem angewandten Gasdruck. Wir setzen hier stets die Schachttiefe b in Richtung senkrecht zur Zeichenebene gleich Eins und haben dann, indem wir demgemäß den Querschnitt F in (55) durch den Wandabstand a_0 ersetzen,

$$\dot{G} = \frac{dG}{dt} = 2\,\eta \cdot \frac{a_0}{L} \quad (u = u_0). \tag{55b}$$

Nun ist a_0 zufolge (76) und (77) vom Gasdruck p abhängig, wenn, wie hier gefordert, stets $u = u_0$ werden soll. Beim thermischen Verfahren hat also die Gültigkeit der Aussage, $\dot{G}$ sei unabhängig von p, notwendig noch zur Voraussetzung, daß die Länge L des Trennschachtes stets proportional mit dem Abstand a_0 verändert wird. Diese Voraussetzung $a_0/L = \text{const}$ bedeutet aber nach Gleichung (44) zugleich auch die Konstanz der Trenngüte Δ, und es ergibt sich somit, daß wie bei der Zentrifuge so auch beim thermischen Verfahren durch die Änderung des Druckes keinerlei Verbesserung der Ausbeute herbeigeführt werden kann, wenn die Trenngüte Δ, also das Verhältnis a_0/L und natürlich die Temperaturdifferenz $T_w - T_k = \Delta T$ vorgegeben sind. Daraus folgt sofort, daß die in der Zeiteinheit überströmende Wärmemenge $\dot{Q}$ gleichfalls durch Änderungen des Druckes nicht beeinflußt werden kann, da ja die Leitfähigkeit λ ebenso wie die innere Reibung η vom Gasdruck unabhängig ist. In Formeln haben wir

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \lambda \frac{L}{a_0} \Delta T \tag{79a}$$

und durch Bildung von $\dot{G}/\dot{Q}$ mittels (55b):

$$\frac{dG}{dQ} = \frac{\eta}{\lambda} \cdot \frac{2}{\Delta T} \left(\frac{a_0}{L}\right)^2 \quad (u = u_0). \tag{80}$$

Der Ausdruck (80) faßt das bereits Ausgesprochene übersichtlich zusammen: **Der Nutzeffekt einer thermischen Trennvorrichtung, ausgedrückt in Gasmenge pro Wärmeeinheit, läßt sich bei vorgegebener Trenngüte, die sich aus dem durch ΔT bestimmten Einzeleffekt und dem durch a_0/L bestimmten Multiplikationseffekt zusammensetzt, durch Veränderung des Arbeitsdruckes nicht beeinflussen**[1]), da η und λ druckunabhängige Konstanten sind.

b) **Einfluß der Temperatur.** Es liegt nahe zu fragen, ob durch Senkung der Temperaturdifferenz ΔT unter Erhaltung des Trenneffektes eine Steigerung des Nutzeffektes möglich ist. Wir entnehmen Gleichung (73), daß der Einzeleffekt ohne Gaszirkulation proportional mit dem Logarithmus des Temperaturverhältnisses T_w/T_k ansteigt, und haben daher, indem wir die von T_k als wenig verschieden angenommene obere Temperatur $T_w = T_k + \Delta T$ setzen und nur das erste Glied der Reihenentwicklung benutzen,

$$2\,\delta_T = K \cdot \ln \frac{T_k + \Delta T}{T_k} \approx K \frac{\Delta T}{T_k}. \tag{81}$$

(Die Konstante K hängt von der Natur der Gase ab.) Der Einzeleffekt ist demnach bei fest gegebener unterer Temperatur T_k in erster Näherung der Temperaturdifferenz ΔT proportional. Der Einfluß einer Verminderung von ΔT auf die Trenngüte Δ, die nach Gleichung (44) durch das Produkt $\delta_T \cdot L/a_0$ gegeben ist, kann daher in einfacher Weise durch eine der Verminderung von ΔT proportionale Erhöhung von L/a_0 kompensiert werden. Dadurch bleibt nach Gleichung (79a) die in der Zeiteinheit verbrauchte Wärmemenge $\dot{Q}$ erhalten, die herstellbare Gasmenge $\dot{G}$ wird indessen, wie man Gleichung (55) entnimmt, entsprechend der Erhöhung von L/a_0 erniedrigt. Wir erkennen daraus, daß jedenfalls im Bereich $\Delta T/T_k < 1$ in erster Näherung **eine Erhöhung des Nutzeffektes durch Senkung der Temperaturdifferenz** (unter entsprechender Änderung der Apparatdimensionierung) **nicht zu erwarten ist.**

Durch eine analoge Überlegung würden wir für das Gebiet sehr hoher Temperaturen ($\Delta T/T_k > 1$) finden, daß hier, [weil die Näherung (81) nicht mehr gilt] die Wahl der oberen Temperatur nicht ohne Einfluß auf den Nutzeffekt bleibt. Vielmehr beginnt dann die logarithmische Abhängigkeit des δ_T von $(T_k + \Delta T)/T_k$ sich auszuwirken mit dem Ergebnis, daß bei weiterer Steigerung der Temperatur der Trenneffekt nicht im gleichen Maße wie die abströmende Wärmemenge ansteigt. **Ein Übergang zu extrem hohen oberen Temperaturen kann sich also auf den Nutzeffekt nur in ungünstigem Sinne auswirken.** Diese Aussage wird noch verstärkt durch den Hinweis, daß der Anteil der die heiße Wand zusätzlich durch Strahlung verlassenden Wärme mit der Temperatur sehr stark ansteigt.

c) **Die Einbeziehung künstlicher Schwerefelder.** Das Ergebnis der vorausgehenden Überlegungen läßt sich also dahin zu-

---

[1]) Zum gleichen Ergebnis kommt L. Waldmann, loc. cit.

sammenfassen, daß wir von einer Erniedrigung der Temperaturdifferenz ΔT keinerlei merkliche Vorteile zu erwarten haben. An sich entfällt damit jedes weitere praktische Interesse an Überlegungen, die sich mit den Konsequenzen einer etwa beabsichtigten Senkung von ΔT befassen. Trotzdem seien hier folgend in Anbetracht des prinzipiellen Interesses kurz die Möglichkeiten erörtert, die sich daraus ergeben, daß man den Antrieb der Gaszirkulation beim Thermodiffusionsverfahren anstatt durch ein natürliches durch ein wesentlich stärkeres künstliches Schwerefeld veranlaßt, ein Verfahren, welches, wie man leicht einsieht, erst eigentlich eine wesentliche Senkung der oberen Temperatur zuläßt.

Wir denken uns einen thermischen Trennschacht, wie er in Abb. 12 abgebildet ist, so auf einer Zentrifuge angeordnet, daß seine Längsachse in radialer Richtung weist (vgl. auch Abb. 15). An Stelle der Erdbeschleunigung g wirkt jetzt die unter Umständen mehrere Zehnerpotenzen größere Zentrifugalbeschleunigung g^*. Wie eine Betrachtung der Formeln (76) oder (77) lehrt, ergeben sich daraus zwei verschiedene Möglichkeiten. Die eine besteht, wie angedeutet, darin, bei festgehaltenem Wandabstand a_0 die Temperaturdifferenz ΔT um den Faktor g^*/g, der den Wert 10^5 erreichen kann, zu senken. Wenn hierbei die Trenngüte Δ erhalten bleiben soll, muß, wie im vorausgehenden unter b) ausgeführt ist, die Schachtlänge L um denselben Faktor vergrößert werden, so daß man also auf unbequeme Abmessungen geführt würde. Aus diesem Grunde kommt hier insbesondere einer zweiten, gleichfalls aus (76), (77) abzulesenden Möglichkeit die größere praktische Bedeutung zu, nämlich der einer Verkleinerung des Abstandes a_0, die ja unter Konstanthaltung von a_0/L und somit der Trenngüte Δ [Gleichung (44)] wie der Mengenleistung G [Gleichung (55b)] zugleich eine ebenso starke Verkürzung der Schachtlänge L nach sich zieht. Es ist interessant zu bemerken, daß also das Arbeitsvolumen (Schachtvolumen $a_0 \cdot 1 \cdot L$) beim thermischen Verfahren ohne nachteilige Wirkung auf Δ oder G beträchtlich zusammenschrumpft, wenn die Erdschwere durch ein starkes künstliches Schwerefeld ersetzt wird.

Da nach (76), (77) $a_0 \sim \sqrt[3]{1/g}$ ist, so sieht man, daß beispielsweise eine Verkleinerung von a_0 und somit auch von L auf $^1/_{10}$ oder sogar $^1/_{50}$ der bei einer feststehenden Apparatur üblichen Abmessungen möglich ist. a_0 wird dann von der Größenordnung $^1/_{10}$ mm, L von der Größenordnung Dezimeter anstatt Meter.

Das sind Abmessungen, die durchaus auf einem rotierenden System in der angegebenen Weise untergebracht werden können. Eine praktische Ausführungsform würde z. B. durch zwei in sehr geringem Abstand a_0 und bei verschiedenen Temperaturen T_w und T_k gehaltene kreisrunde Scheiben, durch deren Mitte eine Drehachse geführt ist, gegeben sein: Scheibenzentrifuge, Abb. 15. Bei dieser Vorrichtung würde bereits ein einziger, in der Abb. 15 durch gestrichelte Linien angedeuteter Ausschnitt von der Länge L und dem Querschnitt $a_0 \cdot b (b \approx 1)$ in der Trennleistung ($\dot{G}$ und Δ) dem bisher betrachteten viel größeren ruhenden Trennschacht entsprechen. Der Vorteil einer solchen Vorrichtung gegenüber einer feststehenden würde darin bestehen, daß wie gesagt 1. wenig Raum beansprucht wird und 2. die nicht interessierenden Zwischenfraktionen mengenmäßig im Vergleich zu den in den (in der Abbildung fortgelassenen) Vorratsbehältern an den Enden sich ansammelnden Fraktionen besonders gering sind. Diese Tatsache kann, wenn nur geringe Substanzmengen vorliegen, von Nutzen sein. Bei häufigen Neufüllungen würde noch ein damit zusammenhängender Zeitgewinn bemerkbar werden, der sich übrigens auch aus der Verkürzung der Einstellzeit τ_0 des eigentlichen Schachtvolumens erklärt, die nach (51) proportional mit L^2 ansteigt.

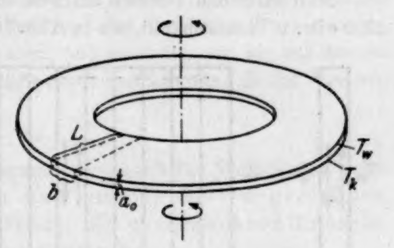


Abb. 15. Scheibenzentrifuge.

Wenn man sich nun die durch Heranziehung künstlicher Schwerefelder ermöglichte Verkürzung der Trennschachtlänge L und die damit weiter sogar quadratisch verknüpfte Verkürzung der Einstellzeit τ_0 des stationären Endzustandes vor Augen hält, ist man stark versucht, anzunehmen, daß damit eine erhebliche Energieersparnis verknüpft sein müsse. Eine solche Annahme ist indessen nicht richtig. Wir entnehmen das sofort der Beziehung (80), die besagt, daß der Nutzeffekt dG/dQ bei gegebener Temperaturdifferenz ΔT nur vom Verhältnis a_0/L abhängig ist. Dieses Verhältnis und mit ihm nach Gleichung (44) die Trenngüte Δ[1]) sowie nach Gleichung (55b) (S. 302) die Mengenleistung $\dot{G}$ haben wir durch die Einführung des künstlichen Schwerefeldes unverändert gelassen. Dasselbe gilt folglich auch für den Nutzeffekt dG/dQ. Daß dG/dQ (ohne Änderung der Trenngüte) auch nicht durch Verkleinerung von ΔT [in Gleichung (80)] vergrößert werden kann, haben wir andererseits bereits im vorausgehenden Abschnitt b) gezeigt.

[1]) Hierzu wäre zu bemerken, daß ein in der Längsachse des Trennschachtes wirkendes starkes Schwerefeld selbstverständlich eine gewisse zusätzliche Entmischung in dieser Richtung verursacht. Dieser Effekt wird indessen durch den Gasumlauf nicht vervielfacht, so daß diese Wirkung des Schwerefeldes gegenüber der Wirkung der Temperaturdifferenz vollständig vernachlässigt werden darf. Es handelt sich also hier um etwas gänzlich anderes als bei dem S. 295 erwähnten Fall einer Addition des thermischen und Zentrifugaleffektes. Dort wirkten das Temperaturgefälle und das Schwerefeld in derselben Richtung, und beide Einzeleffekte wurden daher vervielfacht.

Der Übergang zu künstlichen Schwerefeldern unter Senkung der oberen Temperatur ist also hinsichtlich des Nutzeffektes ebenfalls zwecklos. Der Vollständigkeit halber sei aber erwähnt, daß etwa ins Gewicht fallende Verluste durch reine Wärmestrahlung dadurch sehr wohl wesentlich gesenkt werden könnten.

Das zur Frage der Energieausbeute Gesagte zusammenfassend, können wir also feststellen, daß auch durch die im Prinzip beschriebene Heranziehung von künstlichen Schwerefeldern keine Steigerung des Nutzeffektes des thermischen Verfahrens möglich ist.

d) Versuch einer Aufteilung des Temperaturgefälles. Ähnlich wie das unter c) beschriebene Gedankenexperiment hat auch das nachfolgend mitgeteilte nur den Schein der Möglichkeit einer Energieersparnis für sich.

Man kann den Versuch machen, das Temperaturgefälle von T_w auf T_k anstatt über einen Trennschacht, wie in Abb. 16a, über eine große Anzahl Z von Trennschächten, wie in Abb. 16b, zu verteilen. Diese letzteren wären dabei in derselben Weise untereinander durch Rohrleitungen zu verknüpfen, wie die Kammern I bis V in den Abb. 2, 3, 4. Das Gas soll auch genau so, wie es dort ausführlich beschrieben wurde, zwischen den einzelnen Trennschächten zirkulieren, damit eine dem früheren Fall genau entsprechende Vervielfachung des an den Enden eines Einzelschachtes sich einstellenden Effektes für das ganze System eintritt. Wie dabei die Gaszirkulation im einzelnen hervorgerufen wird, braucht uns hier nicht zu interessieren; es sei aber bemerkt, daß die durch Pfeile angedeutete Konvektion, die derjenigen innerhalb eines Einzelschachtes überlagert ist, unter dem Einfluß eines in der Längsrichtung der Schächte wirkenden Schwerefeldes (g bzw. g^*) bereits von selbst zustande kommt infolge der von Schacht zu Schacht ansteigenden mittleren Temperatur.

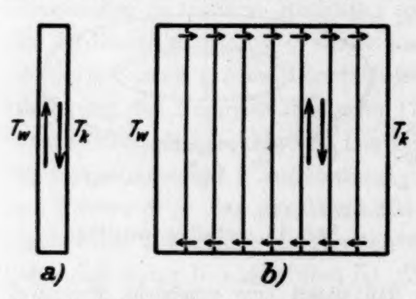


Abb. 16. Zwei thermische Trennvorrichtungen mit übereinstimmendem Trenn- und Nutzeffekt.

Es versteht sich, daß die in der Zeiteinheit fließende Wärmemenge $\dot{Q}$ im Falle Abb. 16b gegenüber a wesentlich geringer ist, und zwar genau um einen Faktor $1/Z$. Hinsichtlich der Trenngüte Δ sind die beiden Vorrichtungen indessen, wie wir jetzt auf Grund von Gleichung (81) leicht zeigen können, identisch. Mit der Bedeutung der in Gleichung (44) und (81) benutzten Bezeichnungen erhält nämlich die Trenngüte Δ_1 in der Vorrichtung a die Größe

$$\Delta_1 = 2\delta_T \cdot \frac{L}{a_0} = K \cdot \frac{L}{a_0} \cdot \frac{\Delta T}{T_k} \approx K \cdot \frac{L}{a_0} \cdot \frac{\Delta T}{T_m},$$

wobei, da ΔT klein gegen T_k angenommen ist, für T_k noch der mittlere Wert $T_m = (T_k + T_w)/2$ geschrieben ist. Für eine Einzelkammer der Vorrichtung b haben

wir. da die Temperaturdifferenz hier nur $\Delta T/Z$ beträgt, in analoger Weise einen Effekt von der Größe

$$K \cdot \frac{L}{a_0} \cdot \frac{\Delta T}{Z T_m}.$$

Dieser Größe entspricht in dem herangezogenen Analogiefall Abb. 2, 3, 4 die Größe $2\,\delta$, die nach Gleichung (21) mit Z zu multiplizieren ist, um die an den Enden des Gesamtsystems sich einstellenden größten Konzentrationsunterschiede zu bekommen. Die Vorrichtung b ergibt daher in der Tat eine mit Δ_1 identische Gesamttrenngüte

$$\Delta_Z = K \cdot \frac{L}{a_0} \cdot \frac{\Delta T}{Z T_m} \cdot Z = \Delta_1.$$

Es läßt sich weiter aussagen, daß die Gasmenge, die sich am Ende der Einstellzeit ins Gleichgewicht gesetzt hat, im Fall b Zmal so groß ist wie im Fall a. Wir gewinnen also — jeweils nach Abwarten des Endzustandes — in der Vorrichtung b eine um einen Faktor Z größere Gasmenge von derselben Trenngüte wie in Vorrichtung a und verbrauchen dabei nur eine um einen Faktor $1/Z$ kleinere Wärmemenge pro Zeiteinheit. Für den Nutzeffekt bedeutet das aber keine Verbesserung, da die Einstellzeiten dafür sehr verschieden sind, und zwar ist, wie wir aus der für den Analogiefall abgeleiteten Beziehung (22) entnehmen können, in der Vorrichtung b die erforderliche Gesamtdauer

$$\tau_{\text{ges.}} = \tau_0 \cdot Z^2,$$

wobei τ_0 die Einstellzeit für eine Einzelkammer, also auch für Vorrichtung a bedeutet. Auf gleiche Substanzmengen und gleiche Zeiten gerechnet, sind also, weil hier Z im Quadrat auftritt, die verbrauchten Energiemengen in den beiden Vorrichtungen identisch.

e) Einfluß der Translationsgeschwindigkeit u. Bei den vorausgehenden Versuchen zur Erhöhung des Nutzeffektes war stets vorausgesetzt, daß u gleich der Optimumsgeschwindigkeit u_0 gemacht war. Wir lassen jetzt diese Einschränkung fallen und betrachten den Fall $u = s \cdot u_0$, $s > 1$, der, wie wir am Beispiel der Zentrifuge S. 281 ff. ausführlich gezeigt haben, gegenüber dem Fall $s = 1$ Vorteile hinsichtlich der Mengenleistung bietet. Wie wir Gleichung (66) in Verbindung mit (66a) entnehmen, nimmt zwar dadurch unter sonst gleichen Umständen im Grenzfall großer Werte von s die Trenngüte Δ_s [der Exponent in (44)] proportional $1/s$ ab, die in der Zeiteinheit umgesetzte Gasmenge $\dot{G}_s$ steigt dafür aber, wie man durch Vergleich von (55a) mit (55) feststellt, stärker, und zwar auf den s^2-fachen Betrag von $\dot{G}_{(s=1)}$ an. Wie früher (S. 283) weiter ausgeführt wurde, kann man die Schachtlänge L proportional mit s vergrößern und erhält dadurch prinzipiell die Möglichkeit, die Mengenleistung beliebig, und zwar proportional mit L und s, zu steigern, ohne daß dabei die Trenngüte abnimmt. Nun haben wir aber im vorigen an (79a) gesehen, daß mit L auch der Wärmeverbrauch $\dot{Q} \sim L$ ansteigt. Der Über-

gang von bereits hohen ($s \gg 1$) auf noch höhere Translationsgeschwindigkeiten u bringt somit keine Erhöhung des Nutzeffektes mit sich.

Der Vollständigkeit halber sei aber bemerkt, daß für das Gebiet relativ kleiner Werte von s, etwa zwischen $s=1$ und $s \approx 3$, durchaus die Möglichkeit einer kleinen Steigerung des Nutzeffektes, und zwar bis auf das höchstens Vierfache seines Betrages für $u=u_0$ besteht. Das läßt sich leicht zeigen, indem man bedenkt, daß L, wenn die Trenngüte Δ_s erhalten bleiben soll, genau genommen nicht proportional s, sondern nach Gleichung (66) proportional $(1+s^2)/2\,s$ vergrößert werden muß.

Setzen wir demgemäß
$$L = K_1 \cdot \frac{1+s^2}{2\,s}$$
in die aus (55a) und (79a) unter Zusammenfassung aller konstanten Größen in K_2, K_3 folgenden Beziehungen
$$\dot{G}_s = K_2 \cdot \frac{s^2}{L} \quad \text{und} \quad \dot{Q} = K_3 \cdot L$$
ein, so folgt, indem wir die konstanten Größen wiederum zusammenfassen, für die pro Wärmeeinheit trennbare Gasmenge
$$\frac{dG}{dQ} = \frac{\dot{G}_s}{\dot{Q}} = \text{const} \cdot \frac{s^2}{L^2} = \text{const} \cdot \frac{s^4}{(1+s^2)^2}\;{}^{1)}. \tag{82}$$
Der zuletzt angeschriebene Bruch in (82) nimmt für $s = 1;\ 3;\ \infty$ folgende Werte an: $^1/_4$; $^{81}/_{100}$; 1. Mit diesem Zahlenbeispiel ist die aufgestellte Behauptung bewiesen, und man erkennt daraus zugleich, wie rasch der Nutzeffekt mit wachsendem s konstant wird[2]).

---

[1]) Wie man Gleichung (66) entnimmt, kann man sich die Konstanthaltung von Δ_s bei Änderungen von s außer durch Variation von L auch durch passende Variation von a oder auch L/a herbeigeführt denken. In der obigen, zu Ergebnis (82) führenden Überlegung hätte dabei an Stelle von L, wie man sich leicht überzeugt, $1/a$ bzw. L/a zu treten; das Ergebnis (82) wird dadurch nicht geändert.

[2]) Hierzu sei im Anschluß an die Ergebnisse (68) und (70) (S. 282/283) noch folgendes bemerkt. Falls man nicht die Größe $\dot{G}/\dot{Q}$ für fest vorgegebene Trenngüte, wie es oben geschah, sondern die Größe $\dot{G}_s \Delta_s/\dot{Q}$ oder $\dot{G}_s \Delta_s^2/\dot{Q}$ als Maßstab für den Nutzeffekt ansieht, so stellt man, indem man diese Quotienten mit Hilfe von (68) bzw. (70) unter Benutzung von (79a) und (81) (mit $b=1$) bildet, folgendes fest:
$$\frac{\dot{G}_s \Delta_s}{\dot{Q}} = 2\,\eta\,\delta_T \cdot \frac{2\,s^3}{1+s^2} \cdot \frac{a_0}{\lambda(\Delta T)\cdot L} = \frac{\eta \cdot K}{\lambda \cdot T_k} \cdot \frac{a_0}{L} \cdot \frac{2\,s^3}{1+s^2} \tag{82a}$$
bzw.
$$\frac{\dot{G}_s \cdot \Delta_s^2}{\dot{Q}} = 2\,\eta\,\delta_T^2 \cdot \frac{L}{a_0} \cdot \frac{4\,s^4}{(1+s^2)^2} \cdot \frac{a_0}{\lambda(\Delta T) L} = \frac{\eta K^2}{2\lambda \cdot T_k^2} (\Delta T) \frac{4\,s^4}{(1+s^2)^2}\,. \tag{82b}$$
Der nach Gleichung (82a) definierte Nutzeffekt steigt mit der Zirkulationsgeschwindigkeit $u = s \cdot u_0$ unbeschränkt an. Das Ergebnis rührt natürlich daher, daß $\dot{Q}$ [nach Gleichung (79a) S. 302] von s nicht abhängt, daß aber [nach Gleichung

Es zeigt sich somit, daß, von einer gewissen anfänglichen Erhöhung abgesehen, die Steigerung der Translationsgeschwindigkeit über die optimale Größe u_0 hinaus keine Erhöhung der Energieausnutzung bewirkt. Die durch eine solche Maßnahme — die besonders durch Heranziehung künstlicher Schwerefelder in weitem Umfang möglich erscheint — zwar erzielbare starke Steigerung der Mengenleistung $\dot{G}$ geschieht also auf Kosten einer ebenso stark gesteigerten Energiezufuhr.

f) Zusammenfassend können wir jetzt auf Grund der Ergebnisse der Abschnitte a) bis e) feststellen, daß eine wesentliche Ermäßigung der Wärmemenge, die erforderlich ist, um eine bestimmte Gasmenge dem thermischen Trennprozeß mit vorgeschriebener Trenngüte zu unterwerfen, durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht möglich erscheint. Es wurden der Gasdruck (p), die Temperaturdifferenz (ΔT), die Massenbeschleunigung (g), die Anordnung der Trennvorrichtung (Unterteilung von ΔT) und die Zirkulationsgeschwindigkeit (u) in dem jeweils Erfolg versprechenden Sinne mit durchweg negativem Ergebnis variiert. Der Gesamterfolg einer

---

(55a) und (66) S. 281] $\dot{G}_s$ mit s stärker ansteigt als Δ_s absinkt. Wenn indessen, wie es meist sein wird, die Aufgabe darin besteht, mit einer gegebenen Energie möglichst viel Gasgemisch in Komponenten von bestimmtem Reinheitsgrad zu zerlegen, so wäre es falsch, aus Gleichung (82a), wie man zunächst versucht sein könnte, den Schluß zu ziehen, daß die Energieausnutzung durch Vergrößerung von s verbessert wird. Das ist nur dann richtig, wenn man das Absinken von Δ_s mit wachsendem s etwa durch passende Erhöhung von ΔT [welche Größe wegen (79a) und (81) keinen Einfluß auf den Wert von (82a), wohl aber auf δ_T und damit Δ_s hat] verhindert. Das letztere kommt aber praktisch nicht in Frage, weil man ΔT aus anderen Gründen ohnehin so groß wie möglich machen wird und weil überdies, wenn ΔT groß gegen T_k ist, der Einzeleffekt δ_T nur sehr langsam (logarithmisch, vgl. S. 303) mit ΔT ansteigt. Um Δ_s bei wachsendem s konstant zu halten, müßte daher ΔT und damit der Energieverbrauch ungeheuer ansteigen.

Macht man andererseits $G_s \cdot \Delta_s^2$ zum Maßstab für den Nutzeffekt, so sieht man aus (82b), daß dieser sich mit wachsendem s bald asymptotisch einem Grenzwert nähert, der um den Faktor 4 größer ist als der Wert für $s = 1$. Hierbei kommt es auf die Größe von L und a_0 nicht an, d. h. eine Variation dieser Größen bewirkt nur, daß sich die Aufteilung des Energieaufwandes auf Mengenumsatz und Trenngüte ändert. Wird diese Variation in Analogie zur vorstehenden Diskussion so vorgenommen, daß Δ_s bei Variation von s konstant bleibt, so besagt Gleichung (82b) dasselbe wie Gleichung (82), nämlich: die pro Energieeinheit trennbare Gasmenge kann ohne Einbuße an Trenngüte nicht beliebig durch Vergrößerung von s erhöht werden.

thermischen Gastrennung hinsichtlich Güte- und Mengenleistung ist daher offenbar äußerst eng an einen jedenfalls nicht unterschreitbaren Wärmeaufwand gebunden, der durch Leitung durch das Gasgemisch hindurch notwendig verlorengehen muß.

Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, dürften die S. 301 genannten Zahlenangaben von CLUSIUS und DICKEL über den Nutzeffekt bei der Trennung im Trennrohr (bis auf individuelle Unterschiede in den Leitfähigkeitskonstanten) wenigstens größenordnungsmäßig allgemein für andere Vorrichtungen verbindlich sein (vermutlich sogar, wenn auch nur roh, für die Trennung von Flüssigkeitsgemischen, wenn man solche als höchstkomprimierte Gase auffaßt). Dabei wäre allerdings noch die besondere (Zylinder-) Symmetrie des Trennrohres zu berücksichtigen, die natürlich etwas andere Strömungs- und Temperaturverhältnisse und demzufolge vielleicht auch eine etwas schlechtere Ausnutzung der Wärme zur Folge hat, als es bei planparallelen Wänden oder bei diesen äquivalenten großen koaxialen Zylindern der Fall ist. Sehr groß kann jedoch dieser Einfluß der Symmetrie nicht sein, da auch die sonstigen experimentell festgestellten Wirkungen eines Trennrohres von den für den Trennschacht errechneten nicht sehr verschieden sind. So finden CLUSIUS und DICKEL für ein Rohr vom Radius 0·5 cm, daß ein 3 cm langes Stück desselben die gleiche Trennwirkung besitzt wie eine Einzelzelle ohne Gaszirkulation. Nach Gleichung (45) S. 260 sollte diese Wirkung bei zwei bei der Draht- und Rohrtemperatur gehaltenen Wänden im Abstand $a_0 = 0{\cdot}5$ cm bereits von einem 1 cm langen Stück der Vorrichtung geleistet werden. Die nicht sehr große Abweichung liegt durchaus in der erwarteten Richtung, indem nämlich die Temperatur eines dünnen Drahtes wesentlich höher sein muß als die einer ausgedehnten Wand, wenn in beiden Fällen die gleichen Wärmemengen nach einer im gleichen Abstand liegenden kalten Wand übergehen sollen. Man muß also, wenn man das Trennrohr mit dem (theortisch viel einfacher zu behandelnden) rechteckigen Trennschacht vergleichen will, dem Heizdraht eine effektive Temperatur zuschreiben, die niedriger als die tatsächliche ist, und kann sich die Berechtigung zu diesem Vorgehen wenigstens zum Teil und qualitativ durch Gleichsetzen des Wärmeflusses plausibel machen. In diesem Zusammenhang sei übrigens bemerkt, daß, wenn temperaturempfindliche Stoffe behandelt werden sollen, das Trennrohr mit dem Heizdraht, der, wie gesagt, offenbar eine höhere als eigentlich notwendige Temperatur (steiler Temperaturabfall in Drahtnähe) besitzt, durch eine z. B. aus konaxialen Rohren gebildeten Vorrichtung ersetzt werden sollte. Solche Vorrichtungen haben natürlich außerdem den Vorteil, daß die Mengenleistung durch Vergrößerung der Rohrdurchmesser [d. h. der Größe b in (55), (55a)] gesteigert werden kann.

6. Schlußbetrachtung über die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten eines starken Schwerefeldes mit einem Temperaturgefälle.

Wenn wir die besonders in den Kapiteln II, 3 und III, 2 einerseits, in IV, 5c andererseits besprochenen Möglichkeiten überblicken, so erkennen wir, daß die Aufrechterhaltung von Temperaturunterschieden auf schnell umlaufenden Rotationskörpern in zwei gänzlich

verschiedenen Weisen dazu benutzt wurde, um das in dieser Mitteilung behandelte Multiplikationsprinzip zu verwirklichen. In dem einen Fall ist das Schwerefeld die Ursache eines kleinen Trenneffektes, und die Temperaturdifferenz, die sehr klein gehalten werden kann, macht nichts weiter, als das Gasgemisch in Bewegung zu halten zum Zwecke der Vervielfachung eben dieses Trenneffektes. Ein Beispiel dafür ist die im Prinzip beschriebene „Zylinderzentrifuge" (Abb. 6). Der andere Fall ist dadurch gekennzeichnet, daß eine möglichst groß gehaltene Temperaturdifferenz die Ursache eines kleinen Trenneffektes ist und daß das Schwerefeld nichts weiter tut, als die für die Effektvervielfachung erforderliche Gasbewegung, die an sich schon durch die schwache Erdschwere allein veranlaßt werden kann, zu intensivieren. Dieser zweite Fall wäre beispielsweise so zu realisieren, daß man zwei auf verschiedenen Temperaturen und in geringem Abstand gehaltene kreisrunde Platten um eine senkrecht durch die Mitte beider Scheiben durchgeführte Drehachse rasch rotieren läßt („Scheibenzentrifuge", Abb. 15). Man kann daher auch sagen, daß die Funktionen des Schwere- und Temperaturgefälles bei der Zylinder- und Scheibenzentrifuge gewissermaßen vertauscht sind.

Sehen wir von den bestehenden Unterschieden in der Größe der Grundeffekte (Thermo- und Gravitationsdiffusion) ab, so bestehen die wesentlichsten Merkmale, durch welche die beiden Zentrifugentypen von einer ruhenden thermischen Trennvorrichtung von gleicher Leistungsfähigkeit unterschieden sind, darin, daß im Falle der Zylinderzentrifuge wegen des Fehlens großer Temperaturunterschiede der Energiebedarf, im Falle der Scheibenzentrifuge wegen der großen Intensität, mit welcher der Gasantrieb erfolgt, der Raumbedarf wesentlich geringer ist. Zwischen diesen beiden, die Maxima der Energie- bzw. Raumausnutzung darstellenden Alternativen würden sich dann alle diejenigen Zentrifugenmodelle bewegen, die weder aus konzentrischen Zylindern noch aus planparallelen Scheiben, sondern aus zwei konaxialen Konussen aufgebaut sind. Durch die hierbei mit der Abweichung von der Scheibenform wachsende Möglichkeit, die beiden Grundeffekte, wie S. 295 erwähnt, gleichzeitig zur Vervielfachung zu bringen, steigt die Mannigfaltigkeit der denkbaren Abwandlungsmöglichkeiten der in der vorliegenden Arbeit behandelten Formtypen weiter an, allerdings ohne daß dabei wesentlich neue Gesichtspunkte zu erwarten wären.

Zusammenfassung.

Im II. und III. Kapitel dieser Mitteilung wird gezeigt, daß ein schwacher Entmischungseffekt (Einzeleffekt), wie er an einem in einen rasch rotierenden Hohlraum eingeschlossenen Gasgemisch beobachtet wird (I. Kapitel), sich durch Herbeiführung einer der Dimensionierung des Hohlraumes und der Diffusionsfähigkeit des Gases angepaßten Zirkulation des Gemisches in einem Arbeitsprozeß grundsätzlich beliebig stark vervielfachen läßt.

Diese Multiplikation des Einzeleffektes kann in zweierlei Weise herbeigeführt werden kann, nämlich 1. durch Unterteilung des Hohlraumes in viele Einzelkammern mit Hilfe von Zwischenwänden, die an passenden Stellen Öffnungen für die Gaszirkulation tragen (Abb. 2), oder 2. dadurch, daß dem Hohlraum eine geeignete, sehr langgestreckte Form gegeben wird (Abb. 6). An den so entstehenden, offenbar sehr verschiedenen Vorrichtungen läßt sich eine wesentliche Ähnlichkeit feststellen: sie besteht darin, daß die Art der Gaszirkulation, in großen Zügen gesehen, dieselbe ist. In beiden Fällen zirkuliert nämlich das Gasgemisch — sei es (1. Methode) durch die Öffnungen in den Zwischenwänden hindurch, sei es (2. Methode) wegen des Fehlens solcher Wände völlig ungehindert — im wesentlichen so, daß in denjenigen Teilen des rotierenden Systems, die der Drehachse benachbart sind, eine Bewegung des Gemisches nach dem einen Ende, in den peripher gelegenen Teilen des Systems eine Bewegung des Gemisches nach dem anderen Ende des Systems erfolgt. Da nun weiter in jedem Teilabschnitt des Systems — gleichgültig, ob diese Teilabschnitte durch Zwischenwände abgegrenzt sind (1. Methode), oder nicht (2. Methode) — durch die Wirkung des Schwerefeldes der schwere Mischungsbestandteil in den peripheren, der leichte Mischungsbestandteil in den zentralen Teilen des rotierenden Systems angereichert wird, so wird durch den nach dem einen Ende der Vorrichtung gerichteten Zirkulationsstrom fortlaufend mehr von der schweren Komponente nach diesem Ende transportiert, als durch den Gegenstrom wieder zurückbefördert wird. Auf diese Weise kommen starke Entmischungseffekte zustande, die den Einzeleffekt um ein Vielfaches übertreffen. Die stärkst unterschiedenen Konzentrationen treten an den Enden des Trennsystems auf, wo die Gasströme umkehren. Das Ende des Trennprozesses ist in jedem Falle durch die allmähliche Einstellung eines stationären Zustandes gekennzeichnet. Dieser ist dadurch ausgezeichnet, daß zeitliche Kon-

zentrationsänderungen nicht mehr stattfinden und daß die örtlich auftretenden Konzentrationsunterschiede ein (von den Versuchsbedingungen abhängiges) Maximum erreicht haben.

Während der Trennprozeß somit bei vorhandener oder auch bei fehlender Unterteilung des Hohlraumes in qualitativ übereinstimmender Weise beschrieben werden kann, ergeben sich in quantitativer Hinsicht wesentliche Unterschiede. Das Zustandekommen einer Effektvervielfachung ist nämlich an Voraussetzungen gebunden, die in den beiden Fällen nicht in gleicher Weise gegeben sind.

Wie besonders für den Fall der Unterteilung in viele Einzelkammern anschaulich gezeigt wird, kommt es dabei wesentlich auf zweierlei an, nämlich 1. darauf, daß die den Einzeleffekt darstellende Gleichgewichtseinstellung, welche durch Diffusion im Schwerefeld innerhalb eines jeden Teilabschnittes (Einzelkammer) der Vorrichtung vom Gase selbst angestrebt wird, tatsächlich möglichst ungestört erfolgen kann; 2. ist es wesentlich, den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Diffusionsvorgänge zwischen den einzelnen Teilabschnitten (durch die Öffnungen in den Zwischenwänden hindurch) nach Möglichkeit zu unterbinden. Es ergibt sich, daß im Falle eines Systems von Einzelkammern durch Anwendung einer geeigneten Zirkulationsgeschwindigkeit und durch geeignete Dimensionierung der Öffnungen der Versuch stets so eingerichtet werden kann, daß beide Voraussetzungen vollständig erfüllt sind. Die Zirkulationsgeschwindigkeit und die Dimensionierung sind dabei so zu bemessen, daß einesteils die in den Kammern auftretende Konvektion die in diesen stattfindenden Diffusionseffekte ungestört läßt, und daß anderntells die in den Öffnungen auftretende Konvektionsgeschwindigkeit genügend groß wird, um Diffusionseffekte dort auszuschließen.

Im Falle eines nicht unterteilten Trennraumes lassen sich die genannten Voraussetzungen nicht mit derselben Schärfe gleichzeitig erfüllen. Das rührt daher, daß jetzt eine Variationsmöglichkeit, nämlich die Dimensionierung der Öffnungen, von vornherein in Wegfall kommt. Es läßt sich indessen zeigen, daß sich auch hier, und zwar allein durch die Wahl einer bestimmten Zirkulationsgeschwindigkeit, der Versuch stets so einrichten läßt, daß die genannten beiden Voraussetzungen, wenn auch nicht vollständig, so doch gleichzeitig teilweise erfüllt sind. Es existiert hier eine optimale Zirkulationsgeschwindigkeit. Ihre Einhaltung bewirkt, daß die Vervielfachung des Einzeleffektes und damit der insgesamt erzielbare Trennungsgrad ein Maximum wird.

Formelmäßig sind die Ergebnisse der zur Auffindung der jeweils optimalen Verhältnisse angestellten Überlegungen für ein Kammernsystem vom Typus Abb. 2 in den Bedingungen (17) und (20), für einen langgestreckten Trennraum (Trennschacht) vom Typus Abb. 6 in den Bedingungen (40), (40a) zusammengefaßt. [Im letzteren Falle wird die Zirkulationsgeschwindigkeit anstatt durch die Größe $\dot{v}$ (cm^3/sec) durch die bei der Zirkulation auftretende Translationsgeschwindigkeit $u = u_0$ (cm/sec) gemessen.] Mittels dieser Formeln kann jederzeit aus den Abmessungen der Trennkammer und der Diffusionskonstante des Gases diejenige Zirkulationsgeschwindigkeit, die zwecks Erzielung des theoretisch möglichen höchsten Trennungsgrades angewendet werden muß, aufgefunden werden.

Die Größe der auf solche Weise erzielbaren Trennungseffekte wird durch die Formeln (21) bzw. (44) wiedergegeben. Die Formeln bringen zum Ausdruck, daß die Trenngüte Δ mit Hilfe des Multiplikationsprinzipes in einem in Z Einzelkammern unterteilten Hohlraume auf das Zfache, in einem langgestreckten Trennschacht von der Länge L und Breite a auf das $(L/2a)$fache der Größe des Einzeleffektes $2\,\delta$ gesteigert werden kann. [Dabei gibt die durch Gleichung (7) bis (9) definierte (kleine) Größe $2\,\delta$ den bei einfachster Versuchsanordnung auftretenden Unterschied in der Zusammensetzung des Gases an.] Die Güte Δ der Trennung wächst mit der Häufigkeit Z der Unterteilung bzw. mit der Länge L der Vorrichtung unbeschränkt an.

Auf der anderen Seite wächst damit aber auch die Einstellzeit τ des stationären Endzustandes unbeschränkt an. Wie man den Ergebnissen (22), (22a) und (51), (51a), die aus einfachen statistischen Überlegungen gewonnen sind, entnimmt, erfolgt der Anstieg der Einstellzeit τ proportional mit dem Quadrate von Z bzw. L.

Im Anschluß an die Definition der Zeitgröße τ läßt sich leicht, wie weiter für verschiedene vorkommende Fälle gezeigt wird, eine Abschätzung der Gasmenge vornehmen, die sich in der Zeiteinheit in zwei in der Zusammensetzung um den Betrag Δ verschiedene Anteile zerlegen läßt. Je nachdem, ob man die Mengenleistung in Volumeneinheiten ($\dot{V}$) oder in Gewichtseinheiten ($\dot{G}$) des Gases mißt, ergeben sich dabei verschiedene quantitative Aussagen, wie sie für $\dot{V}$ durch die Gleichungen (23), (52), (52a), (53) und (53a), für $\dot{G}$ durch die Gleichungen (55) und (55a) wiedergegeben werden. In den angegebenen

Formeln kommt übereinstimmend die überragende Bedeutung zum Ausdruck, die man bei der Beurteilung der Mengenleistungsfähigkeit der Apparatdimensionierung (Rauminhalt, Länge und Querausdehnung) beizumessen hat.

Die Gewichtsmengenleistung $\dot{G}$, auf welche es praktisch ankommt, erweist sich als unabhängig vom Gasdruck, unter welchem der Trennprozeß abläuft.

Bei den oben erwähnten Formeln (53a) und (55a) für $\dot{V}$ bzw. $\dot{G}$ ist das Auftreten eines Faktors von der Größe s^2 bemerkenswert. Es ist damit zum Ausdruck gebracht, daß die Mengenleistung eines Trennschachtes durch Erhöhung der Zirkulationsgeschwindigkeit auf den $s$fachen Betrag der Optimalgeschwindigkeit u_0 um den Faktor s^2 erhöht wird. Durch die Erhöhung der Zirkulationsgeschwindigkeit auf den Betrag $u = s \cdot u_0$ wird zugleich die Trenngüte Δ vermindert. Es ist dabei wesentlich, daß diese Verminderung, wie man z. B. Gleichung (66) entnimmt, nur in einem Faktor $2\,s/(1+s^2)$ zum Ausdruck kommt. Die Vorteile, die sich aus diesem Grunde aus der Verwendung erhöhter Zirkulationsgeschwindigkeiten ergeben, wenn es außer auf die Erzielung größtmöglicher Trenngüte auch auf die Mengenleistung ankommt, werden diskutiert.

Die wirksamste Realisierung des besprochenen Multiplikationsverfahrens ist stets an das Vorhandensein von Gasströmungen von bestimmter Geschwindigkeit geknüpft. Die erforderlichen Gasbewegungen können auf einem rasch rotierenden Körper, wie zum Teil ausführlich gezeigt wird, in besonders zweckmäßiger Weise durch kleine, an geeigneten Stellen aufrechterhaltene Temperaturunterschiede hervorgebracht werden (Thermokonvektion). Einige in Frage kommende Ausführungsformen solcher thermischen Pumpvorrichtungen werden im Prinzip beschrieben.

Den im II. und III. Kapitel beschriebenen Verfahren zur Multiplikation von in starken Gravitationsfeldern erzeugten Entmischungseffekten liegt ein Multiplikationsprinzip zugrunde, welches allgemeinster Anwendung fähig ist. Die aus der mitgeteilten Theorie hergeleiteten quantitativen Ergebnisse sind daher, soweit bei deren Formulierung nicht ausdrücklich die allein zur Beschreibung rotierender Trennvorrichtungen geeigneten Größen (wie Umlaufzahl, Radiengrößen) verwendet sind, allgemein, d. h. unabhängig von der speziellen Ursache des Grund-Entmischungseffektes gültig.

Im IV. Kapitel wird der allgemeingültige Teil des Inhaltes der beiden vorausgehenden Kapitel auf das Clusiussche Verfahren zur Trennung von Gasgemischen im Temperaturgefälle angewendet. Es spielt dabei nach dem Gesagten keine Rolle, daß die Ursache für das Zustandekommen des Grund- oder Einzeleffektes Gravitationsdiffusion im einen, Thermodiffusion im anderen Falle ist. Wesentlich ist, daß sich das den Einzeleffekt ausmachende Verteilungsgleichgewicht in jedem Falle durch Diffusion einstellt.

Eine vergleichende Untersuchung der beiden Verfahren ergibt, daß die unterscheidenden Merkmale im wesentlichen durch die folgenden Tatsachen bedingt sind: 1. Unterschiede in der Größe der Einzeleffekte; bei Molekülen höheren Molekulargewichtes sind die Werte für Gravitationsdiffusion erheblich größer. 2. Beim thermischen Verfahren tritt eine durch Gleichung (76) oder (77) gegebene optimale Schachtbreite a_0 in Erscheinung. 3. Der theoretische Nutzeffekt des thermischen Verfahrens ist unvergleichlich geringer als der des Zentrifugenverfahrens. Die einzelnen Punkte werden ausführlich diskutiert. Es ergibt sich dabei, daß die Zentrifugenmethode (von dem vorteilhaften Nutzeffekt abgesehen), insbesondere bei Gasen mit mittlerem und großem Molekulargewicht, oder bei wenig flüchtigen oder temperaturempfindlichen Stoffen wesentliche Vorteile bietet.

Zum Schluß wird nach den Möglichkeiten gefragt, den Nutzeffekt des thermischen Verfahrens gegebenenfalls zu verbessern, und zwar durch Variation des Druckes, der Temperaturdifferenz, der Zirkulationsgeschwindigkeit, der Versuchsanordnung und durch Ersatz der Erdschwere durch das Schwerefeld einer Zentrifuge. Der Erfolg solcher Bemühungen erweist sich durchweg als negativ.

Die Diskussion der zuletzt genannten Variation des Schwerefeldes beim thermischen Verfahren bietet Gelegenheit, auf einen von den im II. und III. Kapitel behandelten Zentrifugenmodellen gänzlich abweichenden Zentrifugentypus zu sprechen zu kommen (Scheibenzentrifuge). Vor den anderen in der vorliegenden Arbeit genannten Trennvorrichtungen ist die soeben genannte vor allem durch den wesentlich verminderten Raumbedarf ausgezeichnet.

Vorliegende Untersuchung wurde im Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe begonnen und im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel fortgeführt.

Temperaturabhängigkeit der Adsorbierbarkeit als Mittel zur laufenden Fraktionierung oder Konzentrierung von Lösungen.

Von

Werner Kuhn und Hans Martin.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 41.)

In Verallgemeinerung eines bisher in Spezialfällen angewandten Prinzips wird gezeigt: wenn sich in einem homogenen oder heterogenen System unter bestimmten, stationär aufrecht erhaltbaren Bedingungen (Kraftfelder, Temperaturgradienten usw.) ein Zustand herausbildet, bei welchem an den im Abstand $a/2$ (Abb. 1) befindlichen Punkten P_1 und P_2 ein Unterschied $(1+\delta)$ in der relativen Konzentration eines in dem System vorhandenen Bestandteiles auftritt, so läßt sich der zunächst vorhandene Unterschied durch eine in dem System hervorgerufene und aufrecht gehaltene Bewegung in grundsätzlich beliebigem Maße steigern. Die anzuwendenden Geschwindigkeiten lassen sich in Abhängigkeit von den gewählten Dimensionierungen des Systems sowie in Abhängigkeit von dem im System maßgebenden Diffusionskoeffizienten angeben.

Als Beispiel wird besprochen die Racemattrennung, durchgeführt auf Grund davon, daß der Temperaturkoeffizient der Adsorbierbarkeit der *d*-Form eines aktiven gelösten Stoffes sich vom Temperaturkoeffizienten der *l*-Form unterscheidet, falls als Adsorptionsmittel ein optisch aktiver fester Stoff gewählt wird.

Es werden ein Apparat und Versuche beschrieben, bei welchen eine teilweise Spaltung racemischer Mandelsäure unter Verwendung von Wolle als Adsorptionsmittel durchgeführt wird.

Im Zusammenhange mit Vorbereitungen, welche wir zwecks Trennung von Gasgemischen in künstlichen Schwerefeldern getroffen haben, ergab sich eine theoretische Betrachtung[1]), welche sich vom Spezialfalle des Schwerfeldes leicht auf andere Trennungsmethoden übertragen läßt. Gemäß der verallgemeinerten Überlegung ist es sehr allgemein möglich, die Trennung, welche in einem Einzelversuch auftritt und welche zunächst recht klein sein soll, in einfacher Weise zu vervielfältigen.

Im Beispiel der Gaszentrifuge kann das, wie in der soeben zitierten Mitteilung ausführlich auseinandergesetzt ist, dadurch geschehen, daß der Inhalt eines (in diesem Falle sehr lang gestreckten) Zentrifugenhohlraums in passender Weise in Zirkulation versetzt wird.

[1]) Vgl. vorstehende Mitteilung.

Man kann es so erreichen, daß die relative Konzentration γ eines vorgegebenen Bestandteiles in einem einzigen Arbeitsgange in grundsätzlich beliebigem Maße [um einen Faktor $(1+\delta)^N$] vergrößert wird, wenn sie sich in einem ohne Vervollkommnungseffekt durchgeführten Versuch nur um einen Faktor $(1+\delta)$ vergrößern würde.

Es zeigt sich, daß ein ähnliches Prinzip auch der in neuerer Zeit von K. Clusius und dessen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methode der Stofftrennung durch Thermodiffusion zugrunde liegt. In diesem Falle handelt es sich ebenfalls um zunächst kleine Unterschiede in der relativen Zusammensetzung benachbarter Teile eines Stoffgemisches, Unterschiede, welche durch ein Temperaturgefälle hervorgebracht werden, und welche dann dadurch vergrößert werden, daß in dem Gemisch passend gerichtete Strömungen erzeugt werden.

Die Verallgemeinerung der Betrachtungen zeigt nun, daß es sich bei der durch Stofftransport hervorgebrachten Vervielfältigung des Trennfaktors von $(1+\delta)$ auf $(1+\delta)^N$ um eine Möglichkeit zur Vervollkommnung von Trennungseffekten handelt, welche gar nicht davon abhängig ist, in welcher Weise der durch den Faktor $(1+\delta)$ gekennzeichnete Einzeleffekt hervorgebracht wird.

In den vorhin genannten Beispielen rührte der kleine Einzeleffekt δ einmal von einem hohen Schwerefeld (Gastrennung durch Zentrifugieren), das andere Mal von einem Temperaturgefälle her. Die Verallgemeinerung, welche sich bis auf gewisse Einzelheiten des Vervielfältigungsverfahrens erstreckt, läßt sich etwa folgendermaßen fassen:

Es sei ein homogenes oder auch heterogenes System gegeben, in welchem sich unter bestimmten stationär aufrecht erhaltbaren physikalischen Bedingungen in einer zunächst ruhenden Substanzmenge ein Zustand herausbildet, bei welchem an den im Abstande $a/2$ voneinander befindlichen Punkten P_1 und P_2 der Abb. 1 ein Unterschied $(1+\delta)$ in der relativen Konzentration eines in dem System vorhandenen Bestandteiles auftritt. Analoges soll an den Punkten P_1', P_2' und P_1'', P_2'' usw. der Fall sein. (Beispiele: Unterschied im Zentrifugalfelde, welches in Richtung a wirkt; Unterschied im Temperaturgefälle, welches ebenfalls in Richtung a angelegt sei). In solchem Falle läßt sich der zunächst vorhandene Unterschied $(1+\delta)$ dadurch steigern, daß die Punkte P_1, P_1', P_1'' usw. in Abb. 1 mit ihrer gesamten Umgebung durch Konvektion

nach links, die Punkte P_2, P_2', P_2'' usw. mit ihrer Umgebung nach rechts mit einer Geschwindigkeit $\bar{u}$ befördert werden. Diese Bewegung hat in solcher Weise zu erfolgen, daß die Diffusion (Einstellung des relativen Konzentrationsunterschiedes $1+\delta$) in der durch a gekennzeichneten Richtung ungehindert bleibt. In diesem Falle wird der Trennungseffekt vervielfältigt, und es ist die Vervielfältigung dann am größten, wenn die Geschwindigkeit $\bar{u}$ des Stofftransportes einen solchen Betrag ($\bar{u}_0$) besitzt, daß die Zeit $\tau_{\text{Konv.}} = a/\bar{u}_0$, welche ein bei P_1 befindliches Volumenelement braucht, um eine

Abb. 1.

Strecke von der Größe a durch Konvektion zurückzulegen, gleich ist der Zeit $\tau_{\text{Diff.}} = a^2/2D$, welche ein Molekül der Substanz braucht, um eine Strecke von derselben Größe a durch Diffusion zurückzulegen. Es muß also

$$\bar{u}_0 = \frac{2D}{a} \tag{1}$$

gemacht werden. D ist dabei die Diffusionskonstante. Wenn die in Abb. 1 gezeichnete Vorrichtung in der Richtung, in der die Konvektion erfolgt, die Ausdehnung L besitzt, so können bei Einhaltung optimaler Versuchsbedingungen anstatt des Trennfaktors $(1+\delta)$ Trennfaktoren von der ungefähren Größe $(1+\delta)^{L/a} \approx 1 + \delta \cdot L/a$ erzielt werden.

Falls anstatt der die optimale Trenngüte liefernden Geschwindigkeit $\bar{u}_0$ das s-fache davon angewendet wird, so zeigt die genauere Theorie, daß dann anstatt der optimalen Trenngüte $\delta \cdot L/a$ die Trenngüte $\delta \frac{L}{a} \cdot \frac{2s}{s^2+1}$ erreicht wird, während die pro Zeiteinheit mit dem genannten Trennungsgrade zu gewinnende Substanzmenge proportional mit s^2 anwächst.

Wie bereits gesagt, ist es dabei nicht wesentlich, auf welche Weise der Einzeleffekt (δ) erzeugt wird. In Gemischen, deren Komponenten sich durch ihre dielektrischen oder dimagnetischen Eigenschaften unterscheiden, könnte der Einzeleffekt (δ) beispielsweise dadurch erzeugt werden, daß in der Nähe der Punkte P_1, P_1',

P_1'' . . . der Abb. 1 elektrische oder magnetische Felder aufrecht erhalten werden. Als weiteres Beispiel sei erwähnt, daß bei gelösten Stoffgemischen, deren Komponenten Unterschiede im Verteilungskoeffizienten aufweisen, die Verteilung des Gemisches auf zwei nicht mischbare Lösungsmittel, von denen das eine die Punkte P_2, P_2', P_2'' . . ., das andere, darübergeschichtet, die Punkte P_1, P_1', P_1'' . . . verbindet, für den genannten Zweck in Frage kommt. Eine Überlegung zeigt, daß auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten eines gelösten Stoffes für ein vorgegebenes Adsorptionsmittel in der Lage ist, den nach dem vorstehenden notwendigen Primäreffekt (δ) zu liefern.

Wird nämlich eine Lösung von der Konzentration c mit 1 g eines Adsorptionsmittels in Berührung gebracht, einmal bei der Temperatur T_1, ein andermal bei der Temperatur T_2, so wird die an die Oberfläche des Adsorptionsmittels adsorbierte Menge des gelösten Stoffes im ersten Fall α_1, in zweiten α_2 Mol betragen. Dabei ist

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_c = -\frac{(\partial c/\partial T)_\alpha}{(\partial c/\partial \alpha)_T} = \frac{-U/RT^2}{(\partial \ln c/\partial \alpha)_T}, \tag{2}$$

wo U die Adsorptionswärme des gelösten Stoffes am Adsorptionsmittel ist. Wenn wir daher den in Abb. 1 schematisch gezeichneten Versuchsraum mit einer Lösung der Konzentration c sowie mit einem Adsorptionsmittel (in unserem Falle ein Wollband, das die Punkte P_1, P_1', P_1'' . . ., und eines, das die Punkte P_2, P_2', P_2'' . . . verbindet) füllen, und wenn wir sodann an den Punkten P_1, P_1', P_1'' . . . die Temperatur T_1, an den Punkten P_2, P_2', P_2'' . . . die Temperatur T_2 aufrecht erhalten, so erkennen wir tatsächlich, daß die Menge des ursprünglich gelösten Stoffes, welche sich in adsorbiertem und echt gelöstem Zustande zusammen pro Volumeneinheit in der Nähe des Punktes P_1 befindet, verschieden sein wird von der Menge des ursprünglich gelösten Stoffes, welche sich pro Volumeneinheit in der Nähe des Punktes P_2 befindet. Es wird also gelten: $c_{1\,\text{ges.}} = c_{2\,\text{ges.}}(1 + \delta)$, wo die kleine Größe δ in erster Näherung proportional der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ sein wird.

Wenn man die Sachlage etwas genauer beschreiben will, wird man sagen, daß die in der Volumeneinheit der Flüssigkeit enthaltene echt gelöste Stoffmenge nach erfolgter Einstellung eines Gleichgewichtszustandes bei P_1 und P_2 praktisch genommen dieselbe sein wird, so daß der Unterschied der Gesamtkonzentration hauptsächlich vom Unterschied der in der Gegend von P_1 bzw. P_2 adsorbierten

Stoffmenge herrührt. Wenn $T_1 < T_2$ gewählt wird, so hat man nach dem Vorstehenden zu erwarten, daß $c_{1\,ges.} > c_{2\,ges.}$ wird. Wenn dann nach dem in Abb. 1 gezeichneten Schema die Umgebung der Punkte P_1, P_1' usw. (Adsorptionsmittel mit umgebendem Lösungsmittel einschließlich adsorbiertem und gelöstem Stoff) nach rechts, die Umgebung der Punkte P_2, P_2' . . . nach links bewegt wird, so erkennt man, daß der gelöste Stoff im Mittel nach rechts transportiert wird. Man wird dann nach passender Zeit in einem irgendwo rechts in der Apparatur angebrachten Behälter eine Anreicherung des gelösten Stoffes feststellen können. Für den zu erwartenden Anreicherungsgrad kann auf die Einleitung und die vorausgehende Arbeit verwiesen werden. Wesentlich ist, daß die Anreicherung durch Multiplikation eines kleinen, von der Temperaturabhängigkeit der Adsorbierbarkeit herrührenden Konzentrationsunterschiedes erhalten wird.

Gegen die letztere Feststellung kann man nun, und zwar mit einigem Recht, den Einwand vorbringen, daß ein Konzentrationsunterschied zwischen den Punkten P_1 und P_2 allein schon durch Thermodiffusion zustande kommt, und daß die Anwesenheit eines Adsorptionsmittels und eine temperaturabhängige Adsorption nicht notwendig sei, damit $c_{1\,ges.}$ von $c_{2\,ges.}$ verschieden wird. Tatsächlich sind ja auch Stoffanreicherungen durch Ausnützung der Thermodiffusion bei Flüssigkeiten durchgeführt worden[1]).

Um nun den Fall zu verwirklichen, daß der zur Vervielfältigung gelangende Primäraffekt wirklich eine Adsorptionserscheinung ist, haben wir die beschriebene Anordnung zu einer teilweisen Racematspaltung[2]) verwendet. Als Adsorptionsmittel wurde ein Wollband, als gelöster Stoff Mandelsäure in Wasser verwendet. Es ist kein Grund vorhanden, weshalb etwa die Rechtsform durch Thermodiffusion nach Stellen tieferer, die Linksform nach Stellen höherer Temperatur hindiffundieren sollte oder umgekehrt. Tatsächlich sind ja die Molekulargewichte und die Volumina der beiden Spiegelbilder identisch.

---

[1]) H. Korsching und K. Wirtz, Naturwiss. 27 (1939) 110 und 367. K. Clusius und G. Dickel, Naturwiss. 27 (1939) 148. [2]) Über diesen Gegenstand wurde im Oktober 1940 anläßlich der 45. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Leipzig vorgetragen. Der Vortrag ist unter dem Titel „Multiplikationsverfahren zur Spaltung von Racematen" in der Z. Elektrochem. 47 (1941) 216 erschienen.

Bei Anwendung der gleichen Temperatur an den Stellen P_1 und P_2 der Abb. 1 würden wir also feststellen, daß beispielsweise die Rechtsform am optisch aktiven Adsorptionsmittel etwas mehr als die Linksform adsorbiert wird; es würde aber beim Einsetzen der in Abb. 1 angedeuteten Bewegung gleichviel des Rechtsantipoden nach rechts wie nach links transportiert und eine Vervielfachung des Trennungseffektes würde nicht zu erzielen sein.

Sobald jedoch P_1 und P_2 auf verschiedene Temperaturen gebracht werden, so wird, und jetzt ausschließlich auf Grund der Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Adsorbierbarkeit von *d*- und *l*-Form [verschiedene Konstanten der Gleichung (2)] eine kleine Verschiedenheit der bei P_1 und P_2 im stationären Zustande anzutreffenden Gesamtkonzentration der *d*- bzw. *l*-Form auftreten. Die bei der in Abb. 1 skizzierten Bewegung nach rechts bzw. nach links transportierten Mengen der beiden Antipoden werden dann verschieden groß sein. Durch Multiplikation des Primäreffektes wird daher eine Anreicherung des einen Antipoden am einen, des andern am anderen Ende der Apparatur eintreten. Wenn dies gezeigt werden kann, ist die Möglichkeit einer Stoffanreicherung durch Ausnützung des Temperaturkoeffizienten der Adsorbierbarkeit einwandfrei nachgewiesen.

Die benützte Apparatur ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Ein endloses Wollband A, A' wird mit Hilfe von Rollen R, R' zwischen zwei in kleinstmöglichem Abstand gehaltenen Platten P_k und P_w langsam in Pfeilrichtung in Bewegung gehalten. Die Translationsgeschwindigkeit des Bandes relativ zu den ruhenden Wänden P_k und P_w haben wir vorstehend (Abb. 1) mit $\bar{u}$ bezeichnet; sie beträgt also $+u$ für den der Wand P_k und $-u$ für den der Wand P_w benachbarten Teil des Bandes. In unserem Falle betrug der Abstand der kalten von der warmen Platte 0·34 cm; es war also $a = 0{\cdot}34$ cm. Wenn wir für die Diffusionskonstante der Mandelsäure in Wasser einen mittleren, ungefähren Wert von $D = 10^{-5}$ cm²/sec ansetzen, so ergibt sich gemäß Gleichung (1) für die zur Erreichung einer maximalen Trenngüte anzuwendende Geschwindigkeit $u_0 = \frac{2D}{a} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{3{\cdot}4 \cdot 10^{-1}} = 0{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ cm/sec $= 0{\cdot}2$ cm/Stunde. Die in Wirklichkeit angewendete Translationsgeschwindigkeit betrug in dem einen Versuch 6, in einem andern 20 cm/Stunde. Wenn wir $u = u_0 \cdot s$ setzen, so war also der Faktor s

im einen Falle $s = 30$, im andern $s = 100$. Die theoretisch erreichbare Trenngüte wird dadurch ungefähr auf $^1/_{15}$ (bzw. auf $^1/_{50}$) der bei optimaler Translationsgeschwindigkeit erreichbaren Trenngüte abgeschwächt; dafür aber wird die Mengenleistung, um die es uns aus ersichtlichen Gründen auch stark zu tun war, um einen Faktor 900 bzw. 10000 gesteigert.

Die Platte P_w der Abb. 2 ist mit Dampf auf etwa 100° C, die (untere) Platte P_k dagegen mit Hilfe von Kühlwasser auf einer Temperatur von etwa 20° C gehalten.

V_k und V_w in Abb. 2 sind Vorratsbehälter, in welche der kalte bzw. der warme Teil des Bandes infolge der in Abb. 2 eingezeichneten Transportrichtung „einmündet". Der Zwischenraum zwischen den Platten P_k und P_w (Rauminhalt 110 cm³) sowie die eben genannten Vorratsbehälter V_k und V_w (Fassungsvermögen je 15 bis 20 cm³) sind mit einer 4 %igen Lösung von racemischer Mandelsäure in Wasser gefüllt.

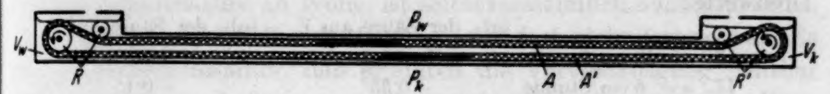


Abb. 2. Apparatur im Schnitt (schematisch, in Längsrichtung verkürzt gezeichnet).

Durch das Einbringen des Transportbandes in die Lösung wird, wie schon erwähnt wurde, die *d*- und *l*-Form etwas verschieden stark adsorbiert, und der Grad dieser Verschiedenheit ist im Bereiche des kalten Bandes etwas verschieden von dem im Bereiche des warm gehaltenen Bandes. Die Lösung wird dadurch schwach optisch aktiv, im Bereiche des kalten Bandes etwas anders als im Bereiche des warmen Bandes. Durch Diffusion in der Lösung werden diese auf die Flüssigkeit bezüglichen Unterschiede (durch Diffusion) ausgeglichen, so daß bald die Lösung, welche das warme Band umgibt, dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die, welche das kalte Band umgibt.

Ein eigens dazu angestellter Versuch ergab, daß die spezifische Drehung der in der Lösung enthaltenen Mandelsäure bei 24stündiger Berührung der Lösung mit dem Wollband bei 70° C einen Betrag von −0·07° annimmt (Aufarbeitung der Lösung zur Bestimmung der spezifischen Drehung der in ihr enthaltenen Mandelsäure vergleiche unten). Während sich in solcher Weise die Konzentrationsunterschiede in Richtung *a* der Abb. 1 ausgleichen, wird die Menge der *d*- bzw. der *l*-Komponente, welche pro Oberflächeneinheit des warmen bzw. kalten Bandes adsorbiert wird, ver-

schieden groß sein, und auf diesem Adsorptionsunterschied beruht die durch das Multiplikationsverfahren in V_w und V_k zu erzielende entgegengesetzt gerichtete optische Aktivität. Eine solche wurde in unserem Versuche tatsächlich festgestellt. Wie erwähnt, wurden zwei Versuche mit den Translationsgeschwindigkeiten $u = 20$ cm/Stunde und $u = 6$ cm/Stunde durchgeführt. In beiden Fällen wurde der in Abb. 2 skizzierte Apparat während 48 Stunden in Betrieb gehalten, worauf die Lösungen aus V_k und V_w entnommen und aufgearbeitet wurden.

Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß die Lösungen zunächst angesäuert und ausgeäthert wurden. Aus dem ätherischen Auszuge, welcher die gesamte Mandelsäure enthielt, wurde der Äther entfernt; die Mandelsäure wurde in Wasser zu einer 10%igen Lösung aufgelöst und auf optische Drehung untersucht. Die in solcher Weise aus V_w und V_k stammende Mandelsäure zeigte die nachstehenden Drehwerte:

		$[\alpha]_D$ der Säure aus V_w	$[\alpha]_D$ der Säure aus V_k
I	$u = 20$ cm/Stunde	−0·25°	+0·0°
II	$u = 6$ cm/Stunde	−0·35°	+0·1°

Wir bemerken, daß das vorstehend beschriebene Isolieren der Mandelsäure aus den Versuchslösungen V_w und V_k vorgängig der Drehungsmessung notwendig war, weil die Wolle bei der lange dauernden Hitzebehandlung in schwach saurer wässeriger Lösung etwas hydrolysiert, also Aminosäuren an die Lösung abgibt. Dies aber würde das Ergebnis des Drehungsmessungen beeinflussen. Durch einen Parallelversuch, bei welchem Essigsäure an Stelle von Mandelsäure verwendet wurde, konnte gezeigt werden, daß aus der Wolle keine optisch aktiven Hydrolysenprodukte, welche sich der Mandelsäure beim Ausäthern aus saurer Lösung beimengen würden, auftreten.

Das in Versuch I und II erhaltene Ergebnis zeigt nun tatsächlich, daß eine teilweise Racemattrennung durch den vorstehend beschriebenen Versuch erzielt wurde. Während die ursprünglich, d. h. ohne Zirkulationsbehandlung in Lösung befindliche Mandelsäure ungefähr −0,07° drehte, wurden durch die Zirkulationsbehandlung zwei Lösungen (in V_k und V_w) erhalten mit spezifischen Drehungen, welche gegen den Ursprungswert (−0·07°) um ungefähr gleich große Beträge nach rechts und nach links verschoben sind. Das Vorzeichen ist so, daß durch das kaltgehaltene Band mehr rechtsdrehende Säure nach V_k gebracht wird als durch das warmgehaltene Band nach V_w. Dieses

Vorzeichen des Effektes stimmt mit dem schon mitgeteilten Ergebnis überein, daß die racemische Lösung bei Berührung mit dem Wollband etwas linksdrehend wird[1]). Dieses besagt nämlich, daß die rechtsdrehende Säure am Wollband etwas stärker als die Linksform adsorbiert wird. Demgemäß ist zu erwarten, daß auch die Adsorptionswärme der rechtsdrehenden Säure größer als die der linksdrehenden ist, und auf Grund hiervon wiederum wird man erwarten, daß der Temperaturkoeffizient der Adsorbierbarkeit für die rechtsdrehende Säure einen größeren Wert als für die linksdrehende besitzen wird. Stark übertrieben: wenn nur die rechtsdrehende Säure adsorbiert wird, und zwar bei tiefer Temperatur mehr als bei hoher Temperatur, so ist im Mittel ein Transport der rechtsdrehenden Säure nach V_k zu erwarten, was, wie mitgeteilt, tatsächlich gefunden wurde.

Der zur Vervielfachung gelangende Effekt, nämlich die Verschiedenheit der Temperaturbeeinflussung der Adsorbierbarkeit von *d*- und *l*-Mandelsäure an Wolle, ist selbstverständlich außerordentlich klein und bei unmittelbarer Messung wohl fast nicht feststellbar. Es ist um so interessanter, daß er durch die Vervielfältigung sichtbar geworden ist, so daß unsere Versuche gleichzeitig die Verschiedenheit des Temperatureffektes bei *d*- und *l*-Form und die Anwendbarkeit des Vervielfältigungsprinzipes klar beweisen.

Neben die beschriebene Racemattrennung tritt bei unserem Versuch noch als grober Effekt hinzu die Beobachtung, daß die Gesamtkonzentration an *dl*-Mandelsäure, welche nach Abschluß des Versuchs in der Lösung V_k gefunden wurde, wesentlich größer war als die

[1]) Die Existenz einer solchen selektiven Adsorption ist auf Grund dessen, daß bei früheren, von anderer Seite angestellten Versuchen entweder gar keine oder äußerst schwache Effekte gefunden wurden, gelegentlich allgemein in Zweifel gezogen worden (vgl. insbesondere R. Kuhn und O. Albrecht, Liebigs Ann. Chem. **464** (1928) 91; dortselbst weitere Literaturangaben). Für eine derartige Interpretation der Versuche gibt es jedoch weder theoretische noch zwingende experimentelle Gründe, und es ist wohl richtiger, aus den bisherigen Beobachtungen den Schluß zu ziehen, daß die Effekte im allgemeinen recht klein sind und sich daher leicht der Beobachtung entziehen. In dem hier mitgeteilten Beispiel (Mandelsäure—Wolle) war es möglich, den Effekt unmittelbar und außerdem noch auf dem Umweg über den Nachweis einer Verschiedenheit im Temperaturkoeffizienten der Adsorbierbarkeit einwandfrei nachzuweisen. Das Beispiel der Adsorption von *p*-Phenylen-bis-iminocampher an Milchzucker (G. M. Henderson und H. G. Rule, Nature (London) **141** (1936) 917) lehrt, daß die Selektivität mitunter sogar recht beträchtlich sein kann.

Gesamtkonzentration in V_w. Das rührt hauptsächlich von dem schon erwähnten Umstande her, daß die Gesamtadsorbierbarkeit am kalten Bande größer als am warmen ist. Neben der Adsorption wird hieran, wie schon ausgeführt, auch die Thermodiffusion und wahrscheinlich außerdem auch die Quellbarkeit der Wollfaser beteiligt sein. Doch ist es klar, daß in unserem Falle nicht nur die Racemattrennung, sondern auch die in V_k beobachtete Anreicherung an d- + l-Form wesentlich durch den Temperaturkoeffizienten der Adsorbierbarkeit bedingt ist. Man wird daher sowohl auf Grund der Gesamtanreicherung als auch besonders auf Grund der Racemattrennung feststellen dürfen, daß die Temperaturabhängigkeit der Adsorbierbarkeit in Vereinigung mit dem Multiplikationsprinzip eine allgemeine Möglichkeit zur laufenden Fraktionierung oder Konzentrierung von Lösungen ist.

Der Konzentrierungseffekt fällt weg, wenn an Stelle von Lösungen lösungsmittelfreie flüssige oder auch gasförmige Racemate (oder allgemein: lösungsmittelfreie Gemische) dem beschriebenen thermischen Adsorptionsverfahren unterworfen werden; in solchen Fällen würden sich nämlich Unterschiede in der Gesamtkonzentration selbstverständlich sofort durch Konvektion ausgleichen. Ein solcher Ausgleich läßt sich allerdings, wie zum Schluß noch bemerkt sei, grundsätzlich auch bei gelösten Gemischen herbeiführen. Das könnte experimentell z. B. in der Weise geschehen, daß während des Versuches aus dem Vorratsbehälter, in welchem die verdünntere Lösung vorgefunden wird (V_w), während des Versuches kontinuierlich Lösungsmittel mit geeigneter Geschwindigkeit abgedampft und dem anderen Behälter (V_k) wieder zugeführt wird. Man übersieht, daß man auf solche Weise den Konzentrierungseffekt ausschalten kann, ohne dadurch die Voraussetzungen für die Fraktionierung der gelösten Bestandteile aufzuheben.

Die vorstehenden Versuche sind am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel durchgeführt worden.

Bücherschau.

Fr. Krczil, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940/41. — I. Band, Einstoffpolymerisation. XXX, 817 S. mit 11 Abb. Geh. 43.— RM., geb. 45.— RM. II. Band, Mehrstoffpolymerisation. XXIX, 745 S. mit 23 Abb. Geh. 35.— RM., geb. 37.— RM.

Die zwei respektablen Bände des Handbuches von Krczil sind ein deutliches Zeichen für die außergewöhnliche Entwicklung, die die Technik der Polymerisationsprozesse in der letzten Zeit erfahren hat. Die Literatur an wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patenten ist besonders im letzten Jahrzehnt derart angeschwollen, daß es auch dem Fachmann auf diesem Gebiet kaum mehr möglich ist, sie mit auch nur annähernder Vollständigkeit zu übersehen. Das Handbuch füllt daher eine empfindliche Lücke im Schrifttum aus, und jeder, der auf dem Gebiet der Polymerisationsprozesse wissenschaftlich oder technisch arbeitet, wird dem Verfasser für die außerordentliche Arbeitsleistung, die er hier vollbracht hat, Dank wissen.

Nach einem kurzen Überblick über die Grundlagen der Polymerisation (S. 1 bis 14) werden die einzelnen polymerisierbaren Stoffe abgehandelt. Im ersten Band wird die Einstoffpolymerisation, im zweiten Band die Mischpolymerisation aus einem bis mehreren Komponenten besprochen. Der Verfasser läßt seine eigene Ansicht vollständig zurücktreten und referiert in übersichtlicher Reihenfolge die Veröffentlichungen der verschiedenen Autoren. Wertvoll sind die vielen im Text eingestreuten Auszüge aus der Patentliteratur, bei denen auch häufig die entsprechenden Apparate mit abgebildet sind, so daß der Leser ein deutliches Bild der einzelnen technischen Verfahren gewinnen kann.

Die Literatur ist mit beträchtlicher Vollständigkeit berücksichtigt. Daß der Verfasser einzelne Veröffentlichungen übersehen hat, ist bei der Fülle des Stoffes wohl kaum zu vermeiden. Bedauerlich ist, daß die Arbeiten, die K. Ziegler und Mitarbeiter über die 1,2- und die 1,4-Polymerisation des Butadiens seit 1934 veröffentlicht haben, nicht berücksichtigt sind, sondern daß hier nur eine spätere Arbeit von Hill, Lewis und Simonson (1939) angeführt wird (S. 62). Bei der Polymerisation des Äthylens hätten die Versuche mit aus Metallalkylen entwickelten Radikalen von Taylor und Jones sowie Cramer Erwähnung verdient, beim Methacrylsäureester die Arbeit von Melville über Photopolymerisation. — Übrigens ist es unkorrekt, die Peroxyde als sauerstoffabgebende Stoffe zu bezeichnen, da ihre polymerisationsfördernde Wirkung nicht durch Abgabe von Sauerstoff erfolgt.

Bezüglich der Anordnung der Abbildungen darf der Verfasser vielleicht für die nächste Auflage den Wunsch äußern, daß diese entweder in einem Abschnitt über die Verfahrenstechnik zusammengestellt werden, oder daß wenigstens durch ein entsprechendes Verzeichnis ihre Auffindung erleichtert wird. So stehen Abbildungen, die häufig Verfahren von durchaus allgemeiner Bedeutung betreffen, bei speziellen Stoffen, so daß sie kaum aufzufinden sind.

Trotz dieser geringfügigen Mängel stellt das Werk eine glückliche Neuerscheinung dar, so daß es sich für alle auf dem Gebiet der Polymerisation arbeitenden Wissenschaftler und Techniker bald als unentbehrlich erweisen wird.

G. V. Schulz.

Grimsehls Lehrbuch der Physik. 9. Aufl., neu bearbeitet von R. Tomaschek. Zweiter Band, erster Teil (elektromagnetisches Feld und Optik). Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1940. 866 S. mit 1209 Abb. im Text und einer farbigen Tafel. Geb. 26.— RM.

Die vorhergehende Auflage dieses Bandes ist im Jahre 1938 erschienen. Eine so rasche Aufeinanderfolge ist bei einem Lehrbuch der sicherste Beweis für seine Brauchbarkeit.

Die vorliegende Auflage ist im Gesamtumfang gegenüber der letzten unverändert geblieben, nur an einzelnen Stellen ist sie durch Ergänzungen und Umarbeitungen dem neuesten Stande der Forschung angepaßt worden. Im übrigen ist der Charakter des Werkes, das das experimentelle Tatsachenmaterial und die Anwendungen in den Vordergrund stellt, unverändert geblieben. *M. Czerny.*

W. Hessenbruch, Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen. 1. Teil: Zunderfeste Legierungen. Berlin: Julius Springer 1940. IV, 254 Seiten mit 231 Abbildungen. Geh. 30.— RM., geb. 31.50 RM.

Als zweiter Band der von W. Köster herausgegebenen Sammlung „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung“ ist eine Monographie von W. Hessenbruch über Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen 1. Teil „Zunderfeste Legierungen“ erschienen. Aus dem Inhalt sei folgendes erwähnt: Einleitend wird eine kurze Darstellung über die physikalischen Vorgänge der Deckschichtenbildung und über den Aufbau der Oxydschichten gegeben. Es folgt eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Zunderfestigkeit. Anschließend werden die für die Herstellung der wichtigsten hitzebeständigen Werkstoffe in Frage kommenden Legierungen unter Zugrundelegung der Zustandsschaubilder besprochen. Besonderes Interesse verdient ein kurzer Abschnitt über den Einfluß kleiner Beimengungen auf die Hitzebeständigkeit, weil in diesem Abschnitt theoretisch sehr interessante und praktisch wichtige eigene Untersuchungen des Verfassers wiedergegeben sind. Es handelt sich dabei um den die Zunderung außerordentlich herabsetzenden Einfluß kleiner Gehalte von Calcium und seltenen Erden. Weiterhin wird der korrodierende Angriff verschiedener Gase und anderer Stoffe auf die Heizleiterlegierungen besprochen. Den Schluß bildet eine Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten zunderfester Legierungen.

Das Buch vereinigt in ausgezeichneter Weise die Darstellung wissenschaftlicher Untersuchungsergebnisse und praktischer Erfahrungen. Es ist daher dem sich mit der Untersuchung von Deckschichten und Oxydationsvorgängen an Metalloberflächen beschäftigenden Wissenschaftler in gleicher Weise zu empfehlen wie den sich mit Fragen des Elektroofenbaues beschäftigenden Praktikern. *Wassermann.*

Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von H. Bredereck und E. Müller. Bd. 1.) Berlin: Julius Springer 1940. X, 391 S. mit 40 Abb. Geh. 27.— RM., geb. 28.80 RM.

Neben die klassische Strukturlehre der Chemie ist in den letzten Jahren die Elektronentheorie getreten, welche — obgleich ihrem Wesen nach chemische Theorie — von den Vorstellungen der modernen Atomphysik Gebrauch macht. Vom Standpunkt dieser chemischen Elektronentheorie, die zunehmende Verbreitung in den Kreisen der Chemiker findet, ist das vorliegende Buch geschrieben.

Das erste Kapitel behandelt die einfache Bindung. Ausgehend von dem Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms wird die kettenförmige und ringförmige Verknüpfung mehrerer solcher Atome betrachtet, wobei Probleme wie die der Ringspannung und der optischen Aktivität ihre Behandlung finden. Neben der $C-C$-Bindung wird die Bindung des Kohlenstoffs an Halogen, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff unter Berücksichtigung der Besonderheiten in Struktur und Reaktionsmöglichkeiten dargestellt. Auch die semipolare (Doppel-) Bindung wird in der Reihe der Einfachbindungen behandelt, wie es auf Grund ihrer elektronentheoretischen Deutung angebracht ist.

Der Schwerpunkt der Darstellung liegt im zweiten Kapitel, das der doppelten Bindung gewidmet ist. Es beginnt mit der $C=C$-Bindung, deren strukturchemische und physikalische Theorie ausführlich behandelt ist, nebst den sich daraus ergebenden Aussagen über räumliche Anordnung der Atome und über die Deutung der für diese Bindung charakteristischen Reaktionen. Hier wird auch der Begriff der Mesomerie eingeführt, dessen Auftreten den wesentlichsten Unterschied gegenüber der klassischen Strukturlehre bedingt. Mit seiner Verwendung ergibt sich das Verständnis für die Struktur- und Reaktionseigentümlichkeiten auch der Systeme konjugierter und kumulierter Doppelbindungen sowie der aromatischen Systeme. Anschließend an die $C=C$-Bindung werden die $C=O$- und die $N=N$-Bindung nach ähnlichen Gesichtspunkten behandelt.

Das dritte Kapitel behandelt die Dreifachbindung, das vierte die freien Radikale und Biradikale. Im fünften Kapitel sind die Tautomerie und andere innermolekulare Umlagerungen betrachtet, im sechsten und letzten Kapitel das Problem des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Farbe.

Die Elektronentheorie, von deren Standpunkt das vorliegende Buch geschrieben ist, gibt eine Interpretation des chemischen Erfahrungsmaterials unter Verwendung physikalischer Begriffe. Das heißt nicht, daß damit eine physikalische Theorie all der beschriebenen Eigenschaften und Reaktionsweisen organischer Verbindungen gegeben wäre, aber der Weg zu einer solchen Theorie ist weitgehend geebnet. Der hauptsächliche Wert der chemischen Elektronentheorie besteht aber — neben der recht vollständigen Erfassung des rein chemischen Erfahrungsmaterials — in der Anregung physikalischer Untersuchungsmethoden zur Lösung der noch vorhandenen Probleme. Gerade die eigenen Arbeiten EUGEN MÜLLERS über den Paramagnetismus freier Radikale sind ein treffendes Beispiel für solche Möglichkeiten.

Dem Chemiker, der über die Vorstellungen der klassischen Strukturlehre hinauskommen möchte, und dem an organisch-chemischen Problemen interessierten Physiker darf das vorliegende Buch warm empfohlen werden. *Förster.*

Manfred Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. Bd. 51 der Wiss. Forschungsber., naturwiss. Reihe, herausgegeben von Dr. RAPHAEL ED. LIESEGANG, Ffm. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1940. XII und 226 Seiten mit 120 Abbildungen und 18 Tabellen. Preis 15.— RM., Lw. 16.50 RM.

Das Buch füllt im besten Sinn des Wortes eine empfindliche Lücke aus, denn trotz einer Menge von Publikationen zur Farbenlehre wurde eine zusammenfassende Übersicht in der deutschen Literatur vermißt, um so mehr, als die letzten Jahre

bedeutsame Neuerungen brachten. Auch die schönen Sammelberichte von SCHRÖDINGER (in MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik 1926) und SCHOBER (Physik. Z. 1937) genügten der Vielseitigkeit des Stoffes noch nicht. Unter bewußtem Verzicht auf die chemische Farbstoffkunde sowie auf die Psychologie und Ästhetik der Farben wird im vorliegenden Buch das Gesamtgebiet der physiologischen, physikalischen und insbesondere der messenden Farbenlehre (unter teilweiser Mitarbeit von Dr. INGEBORG SCHMIDT und Dr. ALBERT DRESLER) behandelt. Es ist dabei gelungen, nicht nur dem Laien eine vorzügliche Einführung in alle Probleme zu geben, sondern auch dem Fachkundigen ein Nachschlagewerk, dessen Datensammlungen, knappe und klare Einzelschilderungen und gewissenhafte und gründliche Literaturverarbeitung es ihm zum treuen Kameraden machen werden. Als geradezu musterhaft muß anerkannt werden, daß nicht nur inhaltlich den neuesten Arbeiten zur Normung in der Farbmeßkunde ein breiter Raum gewährt wird, sondern wie auch in der äußeren Gestaltung (Zitiertitel, Ausdruckswahl, Folgerichtigkeit und Bezeichnungen der graphischen Darstellungen) die Normenrichtlinien zum gefälligen Gesamteindruck und zur Klarheit nicht wenig beitragen. Im übrigen verbietet die gleichmäßige gründliche Bearbeitung all der zahlreichen Sonderprobleme ein Eingehen auf Einzelheiten in einer kurzen Besprechung. Der LIESEGANGschen Sammlung ist jedenfalls ein Baustein einverleibt worden, der ihr auf Jahre hinaus zum Schmuck gereichen wird. *S. Rösch.*

Neue Bücher.

E. BAMANN und K. MYRBÄCK: Die Methoden der Fermentforschung. (Leipzig: Georg Thieme.) Lieferung 7: 46.— RM. Lieferung 8: 41.60 RM.

Wissenschaftliche Abhandlungen der deutschen Materialprüfungsanstalten, 2. Folge, Heft I: Kunststoffe, ihre Entwicklung, Normung und Prüfung. 174 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1941.) 19.60 RM.

A. RECKNAGEL und E. BRÜCHE: Elektronengeräte, Prinzipien und Systematik. 447 Seiten mit 597 Abb. (Berlin: Julius Springer 1941.) 45.— RM.

VDI-Richtlinien für Versuche an Verdampferanlagen. 27 Seiten. (Berlin: VDI-Verlag.) 4.50 RM.

H. HARFF: Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift. 144 Seiten mit 20 Abb. (Berlin: Verlag Chemie.) 4.80 RM.

M. v. LAUE: Röntgenstrahlinterferenzen. 367 Seiten mit 120 Abb. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges.) 32.— RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.